

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности))

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/ специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему Оптимизация производства полипропилена с использованием
катализатора Циглера-Натта четвертого поколения

Студент	<u>С.А. Жильцов</u> (И.О. Фамилия)	_____
Руководитель	<u>Ю.Н. Орлов</u> (И.О. Фамилия)	_____

Допустить к защите

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Г.И. Остапенко
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)

« _____ » _____ 2018 г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 97 с., 16 рисунков, 21 таблица, использован 21 источник, 5 л. графического материала.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ПРОПИЛЕН, ПОЛИПРОПИЛЕН,
КАТАЛИЗАТОР, СОКАТАЛИЗАТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Объектом исследования является установка полимеризации пропилена на ООО «СИБУР Тобольск».

Цель работы – увеличение производительности установки за счет замены катализатора Циглера-Натта третьего поколения на катализатор Циглера-Натта четвертого поколения.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает технологическую схему установки полимеризации, общий вид реактора полимеризации, химические реакции процесса полимеризации, материальный и тепловой балансы, преимущества и недостатки катализатора CDi.

В теоретической части рассмотрены кинетика, механизм полимеризации пропилена, влияние условий проведения реакции и применяемые катализаторы.

В ходе выполнения работы предложена замена катализатора Циглера-Натта третьего поколения на катализатор Циглера-Натта четвертого поколения без изменения технологической схемы и оборудования.

Проведены расчеты материального и теплового балансов.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ7
1 Теоретическая часть8
1.1 Катализаторы стереоспецифической полимеризации8
1.2 Каталитическая система12
1.2.1 Катализатор CDi12
1.2.2 Сокатализатор триэтилалюминий13
1.2.3 Внешний донор на основе силана14
1.3 Механизм гомополимеризации пропилена17
1.4 Конфигурация молекул24
1.5 Кинетика гомополимеризации пропилена27
1.6 Влияние условий проведения реакции на процесс полимеризации .34	
1.6.1 Влияние концентрации мономера и компонентов катализатора .35	
1.6.2 Влияние температуры36
1.6.3 Влияние давления37
1.6.4 Влияние примесей37
1.6.5 Регулирование молекулярного веса38
2 Технологическая часть40
2.1 Общая характеристика производства полипропилена40
2.2 Характеристика сырья и готовой продукции41
2.3 Описание технологической схемы установки полимеризации55
2.4 Спецификация основного технологического оборудования и технических устройств60
2.5 Конструкция реактора63
3 Расчетная часть.67
3.1 Материальный баланс67
3.2 Тепловой баланс73
4. Экологичность и безопасность83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ88

Список используемых источников89
ПРИЛОЖЕНИЯ91

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимеров, возникших за последние годы, важную роль играет высокомолекулярный кристаллический полипропилен. Имея необходимые свойства, при относительно малой стоимости, он широко используется во многих отраслях промышленности.

В первые для продажи полипропилен начали производить в Италии в 1956 г. на установке фирмы Монтекатини, которая уже в 1957 г. вывела производство на большие производственные мощности. Вскоре промышленный выпуск полипропилена был также организован большими холдингами всего мира [1].

Промышленность пластмасс производит огромное количество марок полимеров пропилен с большим разнообразием свойств в зависимости от условий переработки и назначения материала [2].

Мировые объемы по выпуску полипропилена непрерывно растут. В 60-е годы по темпам роста производство полипропилена превзошло все другие важнейшие виды полимерных материалов. Производство полипропилена увеличилось с 61 тыс.т в 1960 г. до 1,3 млн.т в 2013 г. и заняло четвертое место в ряду многотоннажных полимеров после полиэтилена, поливинилхлорида и полистирола.

«Диапазон рабочих температур изделий из полипропилена очень широк: от -800 °С до 140-1500 °С. Благодаря низкой плотности (0,9-0,91 мг/м³) из 1 кг его можно изготовить больше изделий заданных размеров, чем из 1 кг другого термопласта, что существенно с точки зрения стоимости»¹

На сегодняшний день во всем мире полипропилен применяется в химической, автомобильной, электротехнической, медицинской, пищевой отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

¹ Технологическая инструкция ТИ-212-1 по обслуживанию узла полимеризации пропилен

1 Теоретическая часть

Процесс полимеризации пропилена является одним из основных процессов в нефтехимической промышленности.

Для производства полипропилена требуется пропилен высокой степени чистоты. Содержание таких примесей, как ацетиленовые и сернистые соединения, кислород, окись и двуокись углерода, не должно превышать сотых и тысячных долей процента [4].

Продуктом процесса полимеризации пропилена является полипропилен. Полипропилен выпускается стабилизированным, окрашенным и неокрашенным.

Полипропилен, как правило, производится в трех формах:

- гомополимер;
- статистический сополимер;
- гетерофазный ударопрочный сополимер.

Самые важные свойства разных марок полипропилена - самый легкий из всех жестких полимеров; обладает высокой прочностью при ударе и многократном изгибе; имеет хорошую износостойкость, низкую паро- и газопроницаемость; хороший диэлектрик.

Благодаря кристаллической структуре стереорегулярный полипропилен сохраняет форму и хорошие механические свойства вплоть до температуры плавления и может поэтому подвергаться обычной стерилизации. Полипропилен является экологически чистым материалом.

1.1 Катализаторы стереоспецифической полимеризации

Открытие стереоспецифических катализаторов представляло большой промышленный интерес и вызвало целый ряд исследований в области полимеризации пропилена и других олефинов. Вскоре после появления

первых сообщений о полимеризации этилена при низких давлениях фирмой Монтекатини и Циглером были взяты совместные патенты, в которых описаны основные группы веществ, применяемых в качестве катализаторов [1].

Важнейшие из них следующие:

Соединения переходных металлов: $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, ацетилацетонат хрома и т. д.

Металлорганические соединения: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_3H_7)_3$ — $Al(C_{16}H_{33})_3$, алюминиевые сплавы (например, Mg_3Al_2) и т. п.

Детальное изучение различных каталитических систем позволило выявить новые типы катализаторов, однако принцип их действия тот же и заключается во взаимодействии металлов органических соединений I, II или III групп периодической системы с соединениями переходных металлов IV—VIII групп.

Катализаторы Циглера—Натта.

«Первые производства с использованием катализаторов, получивших название катализаторов Циглера—Натта, были созданы уже в 1957—1958 гг. — это было воистину революционным событием в химии XX века. Данное событие имело не только выдающееся научное значение, а также привело к принципиально новому и простому пути получения одного из важнейших промышленных полимеров — полиэтилена — и синтезу неизвестных ранее кристаллических стереорегулярных полиолефинов, особенно полипропилена. В 1954 г. немецкий химик К. Циглер открыл комплексные (смешанные) катализаторы, состоящие из триэтилалюминия и галогенидов титана, с помощью которых был создан низкотемпературный синтез полиэтилена. В результате трансформации катализаторов, Дж. Натта в этом же году на данной основе создал способы полимеризации простых ненасыщенных углеводородов и выполнил синтез стереорегулярных полимеров. В то же время во многих лабораториях мира начались исследования по механизму каталитического действия, исследованию кинетических особенностей и

закономерностей каталитической полимеризации на основе солей титана и алюминий алкилов, совершенствованию изучаемых катализаторов полимеризации и обобщению полученных данных»²

В дальнейшем Циглер запатентовал множество работ, где были представлены другие сочетания металлорганических соединений и солей.

Например:

- R_nMX (где R – алкил, M – металл третьей группы периодической системы, X – H, галоген, –OR, –OCOR, –OSO₂R, –N(CH₃)₂, –NR(OCOR), –SR) с галогенидами металлов IV, V и VI групп;

- диметилмагний или пропилмагнийхлорид, или фенилмагнийбромид с хлоридом титана(IV) или хлоридом циркония(IV).

Но, перед тем как поставить в известность научное сообщество о своем открытии катализаторов нового типа, Циглер рассказал о них итальянской компании «Монтекатини» и американской «Гудрич». Ведущий специалист компании «Монтекатини» Дж.Натта с разрешения Циглера провел опыты с новым катализатором на пропилене. Почему пропилен?! В первую очередь пропилен –это побочный продукт переработки нефти и стоил он в 10 раз дешевле, чем этилен; а во-вторую очередь, пропилен заинтересовал Дж.Натта своей структурой.

«После всех опытов Натта рассмотрел в новом полимере, то, что он был прочным, плавился при высокой температуре, обладал так же высокой степенью кристалличности и во многом превосходил полиэтилен, полученный Циглером. Проведенные им дополнительные исследования нового материала, с помощью рентгенографическим и электронографическим способом, было установлено то, что его молекулярная структура совместно с новым катализатором Циглера вызывали образование макромолекул с необыкновенным регулярным атомным пространственным соотношением. Получение кристаллического полипропилена дало толчок для изучения новой области в полимерной химии – стереоспецифическую

² Адяева Л.В., Мещеряков Е.П., Корнеев С.В Полиолефины. Производство полипропилена

полимеризацию. Новый класс полимеров со стерически упорядоченной структурой получил название стереорегулярных, а каталитические системы на основе триалкилалюминия и трихлорида титана и другие подобные системы стали называть катализаторами Циглера–Натта»³

В связи с этим, катализаторы Циглера—Натта первого поколения представляли собой соединения переходных металлов (TiCl_4 , TiCl_3 , VC1_4 , VCl_3 , VOCl_3 , VO(OR)_3) в сочетании с алюминийалкилами (AlR_3 , AlR_2Cl , AlR_2H и др.) характеризовались низкой активностью. Известно множество подобных каталитических систем, тем не менее чаще всего применяют системы, основанные на алюминийорганических соединениях. В таких системах алкильные производные Al выступают в качестве акцепторов электронов, а галогениды титана — в качестве доноров, в результате чего и образуются координационные комплексы. Полимеризация проходит по координационно-анионному механизму, при этом встраиванию очередной молекулы мономера в растущую цепь предшествует ее координация с активным центром - атомом переходного металла - катализатора. Образовавшийся комплекс нерастворим в реакционной массе и представляет собой гетерогенный катализатор. Ряд структур такого комплекса был представлен различными авторами, некоторые из них имеют вид, показанный на рисунке 1.

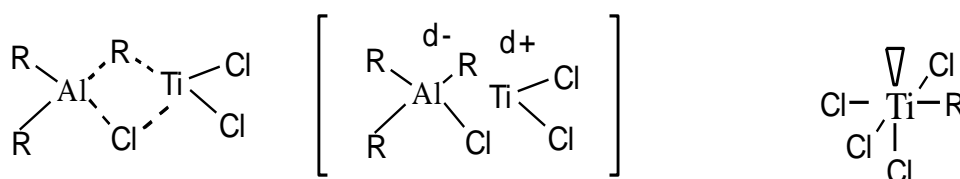


Рисунок 1 – Структура комплекса

Активные центры роста полимерных цепей образуются на поверхности твердой фазы каталитического комплекса, и молекулы мономера соединяются в комплекс с ионами металлов еще до включения в растущую цепь.

³ Адеява Л.В., Мещеряков Е.П., Корнеев С.В Полиолефины. Производство полипропилена

Следовательно, основная роль катализатора здесь заключается в том, чтобы удерживать растущую цепь полимера и интенсифицировать молекулу мономера для встраивания его в растущую цепь [1].

1.2 Каталитическая система

В состав высокоактивной каталитической системы CDi входят следующие компоненты [4]:

- Катализатор CDi;
- Сокатализатор - триэтилалюминий (ТЭА);
- Внешний донор – соединение на основе силана.

1.2.1 Катализатор CDi

Катализатор CDi состоит из тетрахлорида титана ($TiCl_4$) и внутреннего донора (ди-н-бутилфталата или ДБФ) на подложке из хлорида магния ($MgCl_2$). Данный катализатор относится к катализаторам Циглера-Натта 4-го поколения. Он отлично зарекомендовал себя в части обеспечения производительности и стереоспецифичности по сравнению с катализаторами предыдущего поколения без подложки. ДБФ добавляется в катализатор в качестве внутреннего донора для контроля стереоспецифичности и, как считается, в большей степени образует комплексное соединение с магнием, нежели с титаном. Данные компоненты обычно присутствуют в следующих количествах:

CDi

- Титан (% масс.): 1,6-2,6
- Магний (% масс.): 17,0-20,6
- ДБФ (% масс.): 13-16
- Хлорид (% масс.): 45-70

Цвет частиц катализатора обычно варьируется от бледно-желтого до ярко-желтого. Катализатор поставляется компанией BASF в виде суспензии в минеральном масле, содержащей 30% масс. катализатора.

Факторами, обуславливающими постоянную высокую активность катализатора CDi, являются его достаточно медленный распад, большая площадь поверхности ($190-310 \text{ м}^2/\text{г}$), значительный объем пор ($0,16-0,19 \text{ см}^3/\text{г}$), а также большой объем микропор ($0,01 \text{ см}^3/\text{г}$).

Катализатор должен храниться на хорошо проветриваемых участках, не подвергаясь при этом воздействию прямых солнечных лучей.

Распределение частиц по размерам используемого катализатора CDi может быть охарактеризовано следующим образом:

CDi

- d_{10} (мкм): 8,0-14
- d_{50} (мкм): 17,2-20,2
- d_{90} (мкм): 32-36

где d_n – диаметр частиц катализатора для каждой фракции, содержащей соответственно $n\%$ от общего количества частиц.

Частицы катализатора имеют форму футбольного мяча или эллипсоида. Поскольку гранулометрический состав полимера в целом соответствует гранулометрическому составу катализатора, порошковый полимер также имеет явно выраженное узкое распределение частиц по размерам, а его частицы обладают эллиптической формой. Наконец, частицы катализатора практически не подвержены растрескиванию или истиранию, поэтому перед использованием катализатора не требуется проводить форполимеризацию или какую-либо иную предварительную обработку.

1.2.2 Сокатализатор триэтилалюминий

В каталитической системе CDi в качестве сокатализатора используется триэтилалюминий. Триэтилалюминий поставляется в чистом

(нерастворенном) виде и загружается в реактор непосредственно из транспортного контейнера [5].

Считается, что каталитически активными элементами во всех промышленных катализаторах, используемых при производстве изотактического полипропилена, являются соединения трехвалентного титана (Ti^{+3}). У таких катализаторов на подложке, как CDi, при взаимодействии с триэтилалюминием происходит восстановление соединений четырехвалентного титана (Ti^{+4}) до активных соединений Ti^{+3} и неактивных соединений Ti^{+2} . Триэтилалюминий инициирует процесс полимеризации за счет замещения одного из атомов хлора (Cl) на активном центре алкильной группой с образованием первой связи Ti-C.

Помимо выполнения функции сокатализатора, триэтилалюминий выступает в качестве реагента, удаляющего остаточные примеси некоторых каталитических ядов, содержащихся в мономере, минеральном масле и всех прочих видах исходных материалов. Данная функция триэтилалюминия очень важна, поскольку требования к чистоте исходных материалов для таких катализаторов на подложке, как CDi, существенно строже, нежели для катализаторов предыдущего поколения (катализаторов без подложки).

1.2.3 Внешний донор на основе силана

Внешний донор на основе силана служит для обеспечения дополнительной стереоспецифичности за счет управления ориентацией мономерных звеньев в процессе их присоединения к полимерной цепи. Если не использовать внешний донор на основе силана, то, несмотря на присутствие внутреннего донора в частицах катализатора, будет образовываться чрезмерное количество атактического полимера. Увеличение подачи донора на основе силана обычно приводит к уменьшению доли атактической фракции, но снижает производительность катализатора. Еще одним преимуществом использования донора на основе силана является его

способность замедлять распад катализатора, что позволяет существенно увеличить время протекания реакций [4].

В качестве внешнего донора при производстве гомополимера используется диизобутил-диметоксисилан. Прочие силаны применяются для производства более специализированной продукции. Использование изобутилметил-диметоксисилана в сочетании с диизобутил-диметоксисиланом позволяет получать превосходный биаксиально ориентированный полипропилен. У полимера, производимого с использованием изобутилметил-диметоксисилана, нарушения симметричности молекулярной структуры равномерно распределяются по всему диапазону его молекулярных масс. Это расширяет температурный диапазон технологического режима растягивания пленки, а также обуславливает ее более равномерное растягивание в процессе окончательной обработки.

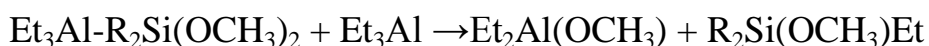
Силаны, относящиеся к типу $R_2Si(OR')_2$, широко используются в качестве внешних доноров вместе с высокоактивными катализаторами на подложке. У диизобутил-диметоксисилана радикальная группа R представляет собой изобутил, радикальная группа R' представляет собой метил.

Считается, что влияние силана на стереоспецифичность обуславливается одним из двух механизмов, основывающихся только на координационной способности внешнего донора. Первая гипотеза предполагает, что силан координируется с ионами магния (Mg) и оказывает как электронное, так и стерическое воздействие на соседний атом Ti. За счет этого достаточно объемные группы силана самостоятельно упорядочиваются вокруг активного центра таким образом, что молекулы пропилена располагаются преимущественно с одной стороны растущей полимерной цепи, образуя изотактический полипропилен. Атактический полимер формируется только на тех участках, где доноры оказываются не до конца упорядоченными, чтобы определять направление, в котором происходит

присоединение молекулы пропилена в изотактической конфигурации. Вторая гипотеза предполагает, что силано-алкильный комплекс выборочно нейтрализует и/или модифицирует нестереоспецифичные участки, за счет чего происходит увеличение относительного количества изотактического полимера.

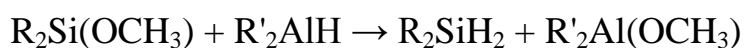
Несмотря на то, что для подачи триэтилалюминия и силана используются различные подающие насосы, оба потока объединяются и поступают в реактор по одной трубе. При смешивании двух компонентов незамедлительно образуется относительно стабильный комплекс триэтилалюминия и силана (1:1). Достаточно слабая связь, удерживающая комплекс, обусловлена ассоциацией атома алюминия (Al) с одним из атомов кислорода в структуре донора на основе силана. В реакторе силан сильнее координируется с $MgCl_2$, нежели триэтилалюминий [1].

Комплекс триэтилалюминия и диизобутил-диметоксисилана может и далее участвовать в реакции, в особенности при наличии избытка триэтилалюминия, по следующей схеме:



Большим плюсом является тот факт, что реакция алкилирования в обычных условиях протекает достаточно медленно. Например, при температурах от 0 до 40 °C глубина протекания реакции спустя пять дней составляет менее 5%.

Если в триэтилалюминии содержится значительное количество гидрида (около 0,2-5 % масс., определяемого как AlH_3), то возможно протекание другой реакции, сопровождающейся уменьшением количества диметоксисилана, доступного в качестве донора каталитической системы. Реакция описывается следующими уравнениями первого порядка:



Ни один из продуктов реакции с участием силана не действует как донор. Реакции происходят при смешивании силана и триэтилалюминия с высоким содержанием гидроксида. Таким образом, отдельная подача триэтилалюминия и силана снижает интенсивность протекания данных реакций. Однако, рекомендуется использовать триэтилалюминий с низким содержанием гидроксида ($\text{AlH}_3 < 0,05 \%$ масс.), чтобы силан мог объединяться с триэтилалюминием в комплекс, обладающий меньшей нейтрализационной способностью, и при этом не происходила бы нежелательная реакция силана с гидроксидами, содержащимися в триэтилалюминии.

1.3 Механизм гомополимеризации пропилена

Среди механизмов полимеризации выделяют биметаллический механизм Натта и монометаллический механизм Косси [4].

Механизм полимеризации Натта.

«При взаимодействии катализатора и сокатализатора происходит хемосорбция алкилатов алюминия на твердой поверхности хлоридов титана, в результате чего образуется координационный мостичный комплекс, имеющий дефицит электронов (рисунок 2).

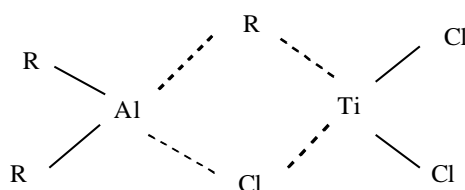
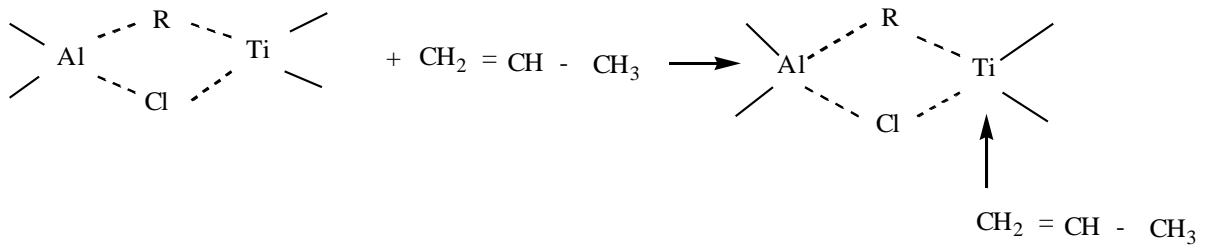


Рисунок 2 - Координационный мостичный комплекс

После этого этот комплекс является активным центром. Молекула мономера притягивается к $\text{Ti}-\text{C}$ -связи (C атом из алкильной группировки R) активного центра и образует π -комплекс с ионом Ti (рисунок 3):

Рисунок 3 - π -комплекс с ионом Ti

C-связь между R и Ti открывается, в результате возрастает дефицит электронов Ti и образуется карбанион на R (рисунок 4):

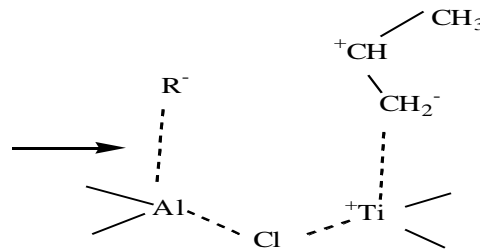


Рисунок 4 - Карбанион на R

Ион Ti притягивает π -электроны мономера и образует с ним σ – связь, противоион притягивает к себе углеродный атом с меньшей электронной плотностью. Таким образом, мономер внедряется в переходный комплекс замкнутой структуры (рисунок 5):

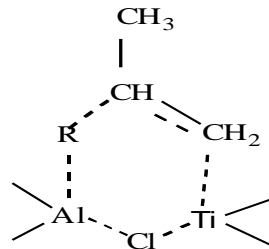


Рисунок 5 – Переходное состояние

Это переходное состояние начинает рост цепи по связи металл-углерод, регенерируя исходный активный центр (рисунок 6):

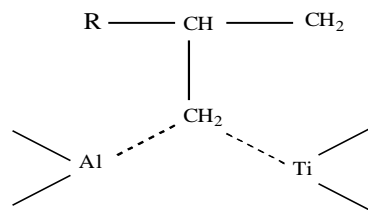


Рисунок 6 -Активный центр

Повторив всю цепочку событий со второй присоединяющейся молекулой мономера, можно представить структуру роста цепи двух звеньев (рисунок 7):

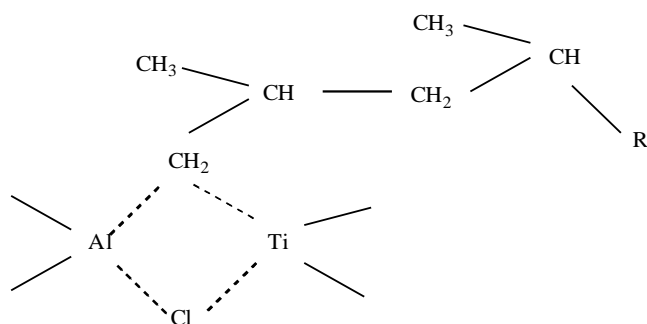


Рисунок 7 – Структура роста цепи

В дальнейшем повторяется внедрение следующих мономерных звеньев в этот переходный комплекс с одинаковой ориентацией заместителя в мономере в сторону от иона металла, что и приводит к эффекту стереорегулирования.

Монометаллический механизм Косси.

Механизм Косси отличается от механизма Натта, тем, что активным компонентом катализатора является только группировка $Ti-R$, а функция алюминиевого компонента сводится только к алкилированию $TiCl_3$. При смешении катализатора и сокатализатора алюминий хемосорбируется на поверхности твердого $TiCl_3$. На поверхности катализатора у иона Ti пять координационных связей занято атомами Cl , кроме того, ион Ti имеет еще одну вакантную d -орбиталь в положении (6) в соответствии со схемой (рисунок 8):

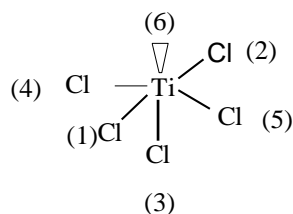


Рисунок 8 – Вакантная орбиталь на поверхности катализатора

Атомы Cl в позициях (1) и (2) связаны также с другими ионами Ti в кристаллической решетке $TiCl_3$ и, за исключением Cl , в позиции (5), который способен к обмену с алкильной группой, все остальные четыре Cl не

склонны к такому обмену. Вслед за стадией хемосорбции алюминийорганического соединения на поверхности кристалла TiCl_3 ион Ti^{3+} алкилируется путем обмена в соответствии со схемой (рисунок 9):

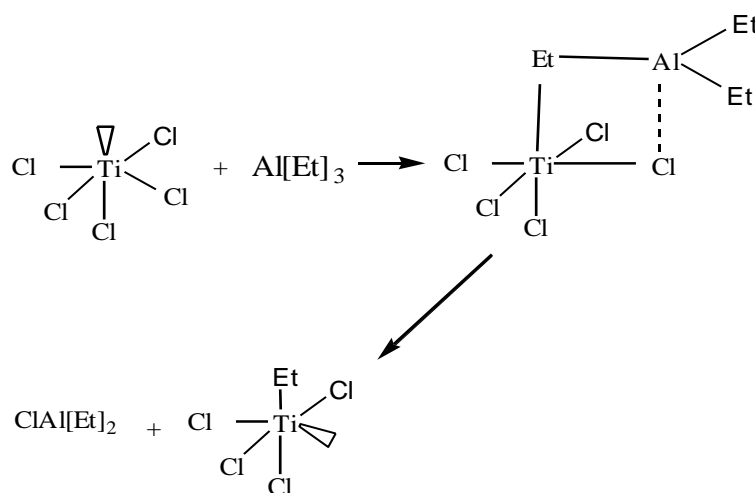


Рисунок 9 – Алкилирование Ti^{3+} на поверхности катализатора

По этой схеме образуется активный каталитический центр октаэдрической структуры, в котором четыре атома Cl расположены в узлах кристаллической решетки, этильный радикал связан с Ti σ -связью, кроме того, ион Ti имеет еще одну вакантную орбиталь в положении, где первоначально находился пятый атом Cl . После образования активного центра катализатора молекулы мономера могут занимать вакантную d -орбиталь, связываясь в переходный π -комплекс с Ti (рисунок 10):

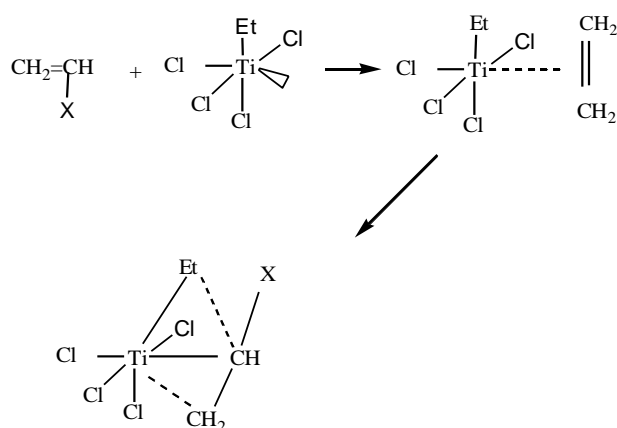


Рисунок 10 - Переходное состояние

Этот переходный комплекс быстро перестраивается, приводя к началу роста полимерной цепи за счет внедрения мономера по связи $\text{Ti}-\text{Et}$. Одновременно с внедрением мономерного звена и ростом цепи происходит

регенерация вакантной d-орбитали либо в исходном положении, либо в положении, где первоначально находился Et-радикал (рисунок 11):

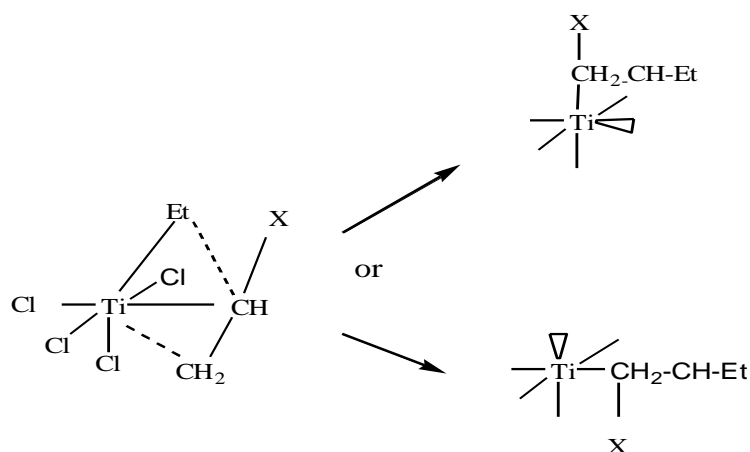


Рисунок 11 – Начало роста полимерной цепи

В первом случае, т.е. при постоянной регенерации вакантной d-орбитали в исходном положении, мономерное звено внедряется в переходный комплекс в одном и том же пространственном расположении, что приводит в конечном счете к изотактической конфигурации полимерной цепи. Во втором случае, т.е. при регулярном изменении расположения вакантной d-орбитали, присоединяющееся мономерное звено чередует способ подхода к активному центру. Это приводит к образованию синдиотактического полимера. Способ регенерации вакантной орбитали зависит от ряда факторов, и в первую очередь от невалентных взаимодействий между заместителями X подходящего к активному центру мономерного звена и последнего звена, уже вошедшего в полимерную цепь, а также этого заместителя с атомами Cl активного центра»⁴

Ряд других факторов, таких, как тип каталитической системы, структура кристаллической решетки, мольное отношение компонентов катализатора, температура реакции, влияют на способность миграции вакантной d-орбитали и, следовательно, на стереорегулярность образующегося полимера.

⁴ Рабочая тетрадь. «Развитие технических компетенций». Центр развития рабочих ООО «Тобольск-Полимер»

Реакция полимеризации пропилена с использованием каталитической системы четвертого поколения CDi может быть описана путем ее разделения на четыре основных этапа [6]:

1. Активация: сокатализатор триэтилалюминий вступает в реакцию с $TiCl_4$ на поверхности катализатора на подложке и снижает степень окисления Ti с (+4) до (+3), активируя, таким образом, Ti для полимеризации. Между триэтилалюминием и активным центром происходит реакция алкилирования с образованием связи $Ti-C$.



2. Инициирование: молекула пропилена встраивается в связь $Ti-C$ на активном центре, формируя, таким образом, начало полипропиленовой цепи.

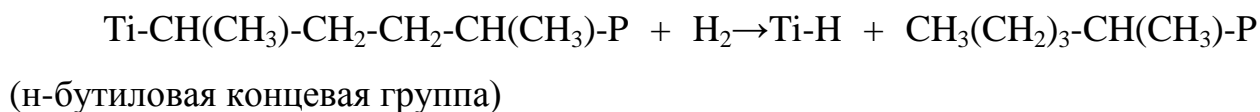
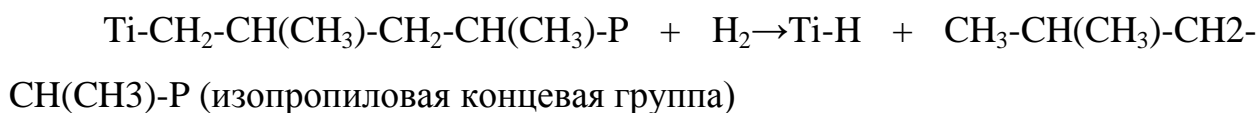
3. Рост цепи: молекулы пропилена успешно встраиваются в активный центр, полимерная цепь начинает расти наружу (т.е. разрастаться) с поверхности частицы катализатора. Такое встраивание в связь $Ti-C$ может осуществляться двумя путями:



где Ti и P обозначают активный центр металла и полимерную цепь, соответственно.

Если вслед за одним первичным встраиванием (1,2) происходит другое первичное встраивание (1,2), то соединение молекул осуществляется по принципу «голова к хвосту». Если вслед за первичным встраиванием (1,2) происходит вторичное встраивание (2,1), то соединение молекул осуществляется по принципу «хвост к хвосту». Если вслед за вторичным встраиванием (2,1) происходит первичное встраивание (1,2), то соединение молекул осуществляется по принципу «голова к голове».

При обрыве полимерной цепи под действием водорода после первичного (1,2) или вторичного (2,1) встраивания образуются соответственно изопропиловая и н-бутиловая концевые группы:

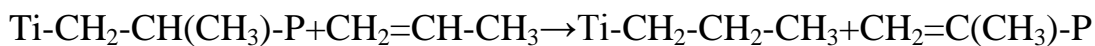


Если вслед за вторичным встраиванием (2,1) дальнейший рост происходит за счет первичного встраивания (1,2), то образующаяся полимерная цепь разрастается по принципу «голова к голове».

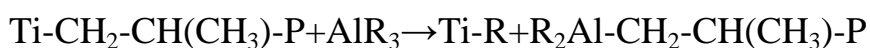
Поскольку случаи встраивания по принципам «голова к голове» и «хвост к хвосту» настолько редки, что практически не фиксируются методами ИК- или ЯМР-спектроскопии, и при этом н-бутиловые концевые группы наблюдаются достаточно часто, можно сделать вывод, что случайное вторичное (2,1) встраивание возможно, но такое нестандартное расположение препятствует дальнейшему встраиванию мономерных звеньев.

4. Обрыв цепи:

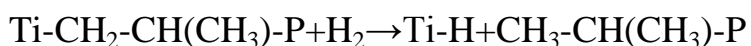
1) передача цепи с помощью мономера:



2) передача цепи с помощью сокатализатора:



3) передача цепи с помощью водорода:



Молекула водорода самостоятельно встраивается в активный центр и обрывает цепь за счет образования на ее конце метильной группы («—CH₃»).

Из всех трех вышеуказанных реакций передача цепи с помощью водорода является наиболее эффективным процессом обрыва полимерной цепи. Реакция 1 важна только при отсутствии водорода и при протекании полимеризации в обычных условиях. Передача цепи с помощью алкилалюминиевого сокатализатора играет вторичную роль.

Водород используется для контроля молекулярной массы полимера. Увеличение концентрации водорода приводит к повышению скорости реакции обрыва полимерной цепи, вследствие чего образуются более

короткие полимерные цепи, имеющие меньшую молекулярную массу. Аналогичным образом, снижение концентрации водорода ведет к снижению скорости реакции обрыва полимерной цепи, вследствие чего образуются более длинные полимерные цепи, имеющие большую молекулярную массу.

Обрыв полимерной цепи может также происходить вследствие протекания реакций с каталитическими ядами; в этом случае активный центр необратимо деактивируется и не участвует в дальнейшей полимеризации.

1.4 Конфигурация молекул

Ниже показана упрощенная схема процесса гомополимеризации пропилена (рисунок 12, 13):

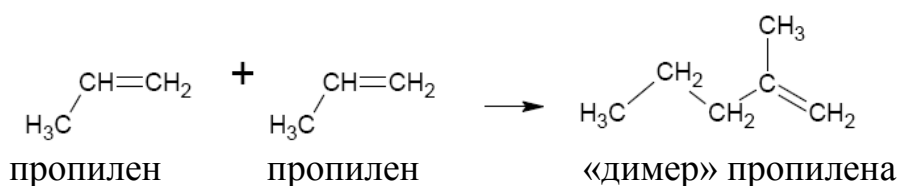


Рисунок 12 – Димер пропилена

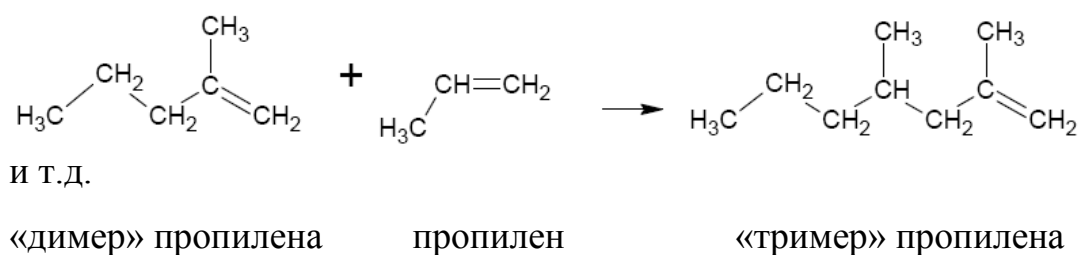


Рисунок 13 – Тример пропилена

В состав растущей полипропиленовой цепи входят метильные группы («—CH₃»), присоединенные к каждому второму атому углерода. Ориентация данных метильных групп очень важна, поскольку от нее зависят физические свойства полимера [1].

При полимеризации пропилена в зависимости от условий проведения процесса и вида катализатора получается полипропилен различных структур: изотактической, атактической, синдиотактической, стереоблочной (в

макромолекуле имеются регулярно чередующиеся различные по длине участки цепи с изотактической и атактической структурой).

Подбирая условия полимеризации и каталитическую систему, можно синтезировать полипропилен, содержащий в основном одну из заданных структур. Полимер, в котором все боковые группы $\text{CH}_3\sim$ располагаются по одну сторону от плоскости молекулы, был назван изотактическим (рисунок 14).

Если алкильные группы расположены регулярно, но по разные стороны от основной цепи, то полимер называют синдиотактическим (рисунок 14).

Полимер, в котором не наблюдается упорядоченности боковых групп, называют атактическим [4].

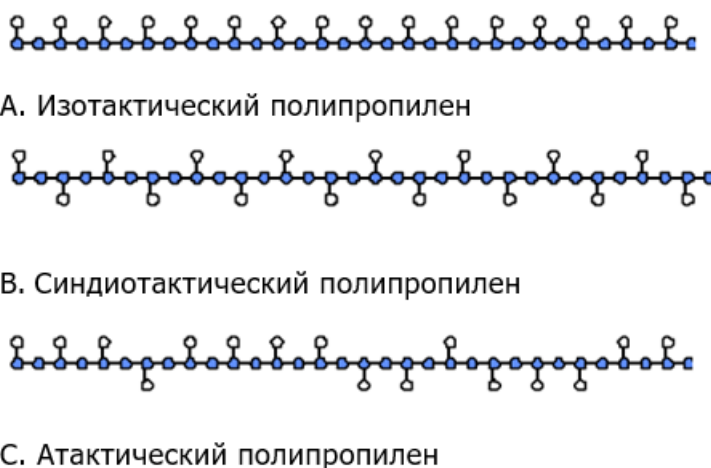


Рисунок 14 – Структура полимера

«Стереоизомеры полипропилена существенно различаются по механическим, физическим и химическим свойствам. Изотактический полипропилен представляет собой зернистый, сыпучий порошок белого цвета, не слипающийся. Атактический полипропилен представляет собой каучукоподобный продукт с высокой текучестью, температурой плавления около $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотностью $0,85\text{ г/см}^3$, хорошо растворяется в диэтиловом эфире и в холодном гептане. Изотактический полипропилен по свойствам выгодно отличается от атактического; в частности, он обладает более высоким модулем упругости, большей плотностью ($0,90\text{-}0,91\text{ г/см}^3$, высокой температурой плавления ($165\text{-}175\text{ }^{\circ}\text{C}$), лучшей стойкостью к действию

химических реагентов и т.п. В отличие от атактического полимера он растворим лишь в некоторых органических растворителях (тетралине, декалине, ксилоле, толуоле), причем только при температурах выше 100 °С»⁵

При полимеризации пропилена с использованием каталитической системы CDi до 99 % масс. образовавшегося гомополимера является изотактическим материалом. Сравнительно низкое содержание атактического полимера в полипропилене, произведенном с применением данной каталитической системы (1,0-1,3 % масс.), исключает необходимость задействования в технологическом процессе оборудования для его удаления, требовавшегося ранее при использовании каталитических систем предыдущего поколения. Более того, высокая производительность каталитической системы CDi (20000-55000 кг ПП/кг катализатора) исключает необходимость задействования дополнительного оборудования для удаления остаточных металлов, входивших в состав катализатора.

Таблица 1.1 - Свойства полипропилена различных структур

Структура полипропилена	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Степень кристалличности, %
1	2	3	4
Изотактическая	900÷920	165÷175	68
Атактическая	850	70÷ 90	0
Стереоблочная	850÷900	114÷ 170	27÷64

Изотактический полипропилен обладает очень ценным сочетанием довольно высокой прочности с высоким относительным удлинением.

Симметричность молекулярной структуры (или стереорегулярность) изотактического материала дает возможность полимерной цепи укладываться с образованием высокорегулярной структуры, что проявляется в возникновении в полимере кристаллических областей.

⁵ Технологический регламент производства полипропилена ООО «СИБУР – Тобольск»

1.5 Кинетика гомополимеризации пропилена

Процесс гомополимеризации пропилена состоит из двух параллельных, конкурирующих друг с другом реакций. В первом случае образуется требуемый изотактический полипропилен, во втором случае образуется побочный атактический полипропилен. Допустимая концентрация атактического полимера зависит от марки продукта – в некоторых продуктах содержание атактического полимера должно быть минимальным, тогда как в других продуктах требуется обеспечить более высокий уровень его содержания. Предполагается, что данные конкурирующие реакции протекают на различных активных центрах катализатора. Скорость образования изотактического полипропилена определяется с применением модели, основанной на скорости реакции, тогда как скорость образования атактического полипропилена рассчитывается исходя из корреляций, базирующихся на технологических режимах и показателя течения расплава продукта.

Полимеризация пропилена с использованием высокоактивного катализатора на подложке отличается от полимеризации с использованием катализатора $TiCl_3$ без подложки [5]:

- активность катализатора на единицу массы значительно выше (от 5 до 10 раз) при использовании высокоактивного катализатора;
- в целом, высокоактивные катализаторы намного более чувствительны к каталитическим ядам;
- в случае использования высокоактивных катализаторов активность катализатора снижается приблизительно в 10 раз быстрее;
- для активации высокоактивных катализаторов необходимо дополнительно использовать алкильный сокатализатор, не содержащий хлорид, после чего становится настолько активным, что два реагента

должны подаваться в реактор по отдельности.

Ниже приводится описание кинетической модели гомополимеризации пропилена с использованием катализатора CD и внешнего модификатора ДИБДМС. Для упрощения модели принимается следующее:

- время пребывания всех частиц катализатора в реакторе одинаково;
- температура в реакторе и температура растущих полимерных частиц остаются постоянными;
- сопротивление массопереносу отсутствует.

При протекании процесса полимеризации в подобных условиях (что осуществимо только в лаборатории), прежде всего выясняется, что скорость реакции пропорциональна первой степени молярной концентрации мономера пропилена, а именно:

$$r_0 = k_p * C_3^- * M \quad (1.1)$$

где r_0 = первоначальная скорость полимеризации (или скорость роста полимерной цепи) в г/ч-г катализатора;

$[C_3^-]$ = молярная концентрация пропилена на поверхности катализатора, моль/л;

k_p = константа скорости реакции роста полимерной цепи, л/ч-г катализатора;

M = молярная масса пропилена, г/моль.

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показали, что скорость полимеризации пропилена снижается сразу же после начала реакции. Такое поведение является стандартным для высокоактивных катализаторов на подложке. В ходе дальнейших экспериментов обнаружилось, что процесс деактивации не зависит от концентрации мономера пропилена. В предположении, что на деактивацию катализатора не влияет присутствие сокатализатора (триэтилалюминия), для описания процесса деактивации можно использовать следующее уравнение:

$$\frac{dr}{dt} = -K_d * r^n \quad (1.2)$$

где r = скорость полимеризации, г/ч-г катализатора;

t = продолжительность протекания реакции, ч;

K_d = константа скорости реакции деактивации, ч⁻¹;

N = порядок реакции деактивации.

Детальный анализ экспериментальных данных, полученных в процессе эксплуатации опытно-промышленной установки, показал, что порядок реакции деактивации приблизительно равен единице, константа скорости реакции деактивации составляет порядка 0,74 ч⁻¹. Хотя указанные данные были получены при использовании катализатора CD и другого внешнего модификатора, считается, что приведенные значения остаются справедливыми при использовании модификатора ДИБДМС.

Если проинтегрировать данное уравнение по времени, можно получить следующее выражение для скорости полимеризации в виде функции времени реакции и константы скорости реакции деактивации:

$$r(t) = r_0 * \exp(-K_d t) \quad (1.3)$$

где r_0 определяется в уравнении (1.1).

«Период полураспада катализатора», $t_{1/2}$, представляет собой время, за которое скорость полимеризации снижается вдвое по сравнению с ее первоначальным значением, т.е. время, по истечении которого $r = r_0/2$. Выражение для $t_{1/2}$ можно легко получить, решив уравнение (1.3) относительно t :

$$t_{1/2} = 0,693/K_d \quad (1.4)$$

Если подставить указанное выше значение K_d в уравнение (1.4), то ожидаемый период полураспада составит около 55 мин. На практике это означает, что активность катализатора снижается достаточно быстро, а также объясняет, почему активность остаточного катализатора, содержащегося в порошковом полимере на выходе промышленной установки, вполне может составлять всего лишь 40-60% от первоначальной активности катализатора, загружаемого в реактор. При эксплуатации двух последовательно соединенных реакторов величина снижения активности оказывает значительное влияние на реактор, располагающийся вторым в линии.

Мгновенный выход реакции полимеризации $Y_b(t)$ при определенной массе катализатора, загруженного в реактор периодического действия, определяется интегрированием мгновенной скорости полимеризации, определяемой уравнением (1.3). В результате интегрирования получается выражение для выхода реакции полимеризации в реакторе периодического действия при постоянном парциальном давлении газообразного пропилена:

$$Y_b(t) = (r_0 / K_d) * [1 - \exp(-K_d * t)] \quad (1.5)$$

При расчете выхода реакции полимеризации в реакторе непрерывного действия следует принимать во внимание распределение времен пребывания $E(t)$ частиц катализатора внутри реактора. Перемещение потока порошка в горизонтальном проточном реакторе с перемешиванием осложняется по причине наличия дисперсии, в особенности в передних зонах реактора. Дисперсия впервые возникает вследствие перемешивания порошка мешалками, присоединенными к горизонтально располагающемуся валу, а также под действием факела струи катализатора, подаваемого в реактор через форсунки. При задании уравнения, описывающего распределение времен пребывания частиц катализатора на выходе, предполагается, что поток порошка ведет себя таким образом, как если бы он перемещался через ряд (k) проточных реакторов непрерывного действия с перемешиванием (ПРП), соединенных последовательно друг с другом и имеющих одинаковый объем. Можно показать, что выход реакции непрерывной полимеризации определяется следующим образом:

$$Y_p = Y_k t = r_0 \sum_{j=1}^k \frac{\tau_j^k}{(1 + K_d * \tau_j) \omega'_k(\tau_j)} \quad (1.6)$$

где

$$\omega_k x = x - \tau_1 \dots (x - \tau_k) \quad (1.7)$$

$\omega'_k(\tau_j)$ - первая производная полиномиального члена $\omega_k(x)$ по x , рассчитанная в точке $x = \tau_j$;

τ_j - истинное среднее время пребывания;

Y_j - суммарный выход в j -том проточном реакторе с перемешиванием.

Если используется всего лишь один проточный реактор с перемешиванием, уравнение (1.7) упрощается и приобретает следующий вид:

$$Y_p \tau_1 = \frac{r_0 \tau_1}{(1 + K_d \tau_1)} \quad (1.8)$$

Последовательность суммарных выходов и величин среднего времени пребывания должна удовлетворять уравнениям материального баланса:

$$\tau_1 Y_1 = \tau_2 Y_2 = \tau_3 Y_3 = \dots \frac{\tau_{\text{appa}}}{N} Y_p \quad (1.9)$$

где фактическое время пребывания τ_{appa} может быть легко рассчитано следующим образом исходя из параметров технологического процесса:

$$\tau_{\text{appa}} = \frac{V \rho_b}{F} = \frac{M}{F} \quad (1.10)$$

где M - масса порошка;

V – объем содержащегося в реакторе порошка;

ρ_b – объемная плотность порошка;

F – производительность по порошку.

Скорость полимеризации зависит от отношения концентраций следующих компонентов в реакторе [6]:

1. Сокатализатор/катализатор: данное отношение обычно характеризуется молярным отношением алюминия и магния (Al/Mg) в загружаемых в реактор соответствующих компонентах. Увеличение отношения Al/Mg , как правило, приводит к увеличению активности катализатора. Увеличение активности катализатора с ростом концентрации алкилалюминия объяснялось потребностью обеспечения минимальной концентрации для стабилизации активных центров или предотвращения загрязнения отравляющими катализатор примесями, которые могли случайно оказаться в системе. Однако при превышении определенного значения активность катализатора снижается при увеличении отношения Al/Mg , что может являться результатом восстановления соединений Ti^{+4} до Ti^{+2} .

2. Модификатор/сокатализатор: данное отношение обычно характеризуется молярным отношением алюминия и силана (Al/Si) в загружаемых в реактор соответствующих компонентах. Увеличение

отношения Al/Si приводит к снижению концентрации силана и, как правило, к увеличению производимого количества атактического полимера.

3. Водород/пропилен: молярное отношение водорода и пропилена в отходящих из реактора газах ($H_2/C_3=$) используется для регулировки скорости обрыва полимерной цепи, а, следовательно, и показателя течения расплава. Увеличение отношения « $H_2/C_3=$ » обычно приводит к увеличению активности катализатора. Механизм участия водорода в процессе активации еще не до конца понятен. Одно из возможных объяснений состоит в том, что вторичное встраивание (2,1) очередного мономерного звена пропилена в растущую полимерную цепь препятствует встраиванию следующего мономерного звена или замедляет данный процесс, тогда как перенос цепи с помощью атома водорода реактивирует подобные пассивные участки. Другое объяснение заключается в том, что водород восстанавливает активность Ti^{+2} центров за счет окислительного присоединения.

Для определения влияния этих параметров на величину константы скорости роста полимерной цепи используется следующее соотношение:

$$k_p = k_{pB} * \frac{Al}{Mg}^a * \frac{Al}{Si}^b * X1 * \exp\left[-\frac{E_p}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B}\right)\right] \quad (1.11)$$

где k_{pB} = базовая постоянная распространения при $71^\circ C = 1588,75$ для ДИБДМС;

$$X1 = (H_2/C_{3=})^c / [1 + K_H (H_2/C_{3=})^c]^2;$$

$K_H = 0$ для ДИБДМС;

E_p = энергия активации для реакции развития, $E_p = 9,0$ ккал/г-моль;

T = температура реакции, $^\circ R$;

R = универсальная газовая постоянная;

$E/R = 8152$ $^\circ R$;

T_B = начальная температура = $619,67$ $^\circ R$ ($71^\circ C$).

Исходя из приведенного уравнения, константа скорости роста цепи и скорость полимеризации, увеличиваются по мере увеличения любого их трех отношений. Влияние каждого отношения на скорость реакции определяется

значением соответствующего показателя степени (a, b или c). Ниже в порядке возрастания приводятся оценочные значения показателей степени (полученные путем регрессионного анализа) для реакции полимеризации с использованием катализатора CD и внешнего модификатора ДИБДМС:

Таблица 1.2 – Оценочные значения показателей степени

Показатель степени	Соответствующее отношение	Значение
1	2	3
a	Al/Mg	0,0383
b	Al/Si	0,0456
c	H_2/C_3^-	0,1586

Небольшие изменения температуры реакции (в пределах 60-77°C) оказывают значительно меньшее влияние на производительность катализатора на подложке по сравнению с катализатором без подложки. При использовании любого из двух типов катализаторов влияние температуры описывается с применением аррениусовской зависимости, однако эмпирическая энергия активации для этапа роста цепи значительно ниже в случае катализаторов на подложке (в частности, CD).

Если время протекания реакции не превышает 10 минут, выход полипропилена увеличивается по мере роста температуры, поскольку за такой короткий период не происходит заметного снижения активности катализатора. Однако при производстве полипропилена в промышленных масштабах время протекания реакции составляет 30-60 минут или более, и в данном случае по мере роста температуры происходит снижение выхода конечного продукта. Считается, что это связано с тем, что активность катализатора уменьшается быстрее по сравнению с увеличением скорости роста полимерной цепи, что в итоге приводит к снижению выхода конечного продукта. Все это можно смоделировать, если выразить константу скорости реакции деактивации K_d в виде функции температуры, воспользовавшись уравнением Аррениуса:

$$K_d = K_{dB} * \exp\left[-\frac{E_d}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \right] \quad (1.12)$$

где K_{dB} = базовая константа скорости процесса деактивации при 619,67 °R (что соответствует 71°C) = 0,74 ч⁻¹;

E_d = энергия активации процесса, $E_d \cong 32,37$ ккал/г-моль;

$E_d/R \cong 29401$ °R;

T = температура реакции, °R;

T_B = базовая температура = 619,67 °R (71°C).

При проведении исследований на опытно-промышленной установке было установлено, что на скорость распада катализатора также оказывают влияние отношения $H_2/C_3^=$, Al/Mg , а также тип модификатора на основе силана. Например, увеличение отношения Al/Mg с 5 до 10 удваивает скорость распада катализатора; скорость распада также возрастает при увеличении отношения $H_2/C_3^=$. К сожалению, упомянутые эффекты не учитывались в кинетических моделях [5].

Несмотря на то, что для катализатора CDi не была разработана какая-либо кинетическая модель, ряд исследований показал, что катализатор CDi обладает большей первоначальной активностью, нежели катализатор CD, распадающийся с практически аналогичной скоростью. Данный факт согласуется с более высоким выходом конечного продукта, который наблюдается при промышленном применении катализатора CDi. В целом, при использовании катализатора CDi вместо катализатора CD выход конечного продукта увеличивается на 20-40% в зависимости от марки полимера, установки, условий эксплуатации и скоростей процессов. Также было установлено, что катализатор CDi обладает несколько отличной чувствительностью к присутствию водорода и этилена по сравнению с катализатором CD.

1.6 Влияние условий проведения реакции на процесс полимеризации

«Основные параметры процесса полимеризации, а именно, общая скорость процесса, стереоизомерный состав полимера и его молекулярный

вес, зависят от химической и физической природы катализатора, полимеризационной среды и физических условий, а также степени чистоты отдельных компонентов системы и их концентрации»⁶

1.6.1 Влияние концентрации мономера и компонентов катализатора

«Активные центры на катализаторе образуются при сорбировании алюминийорганического компонента на поверхности твердой фазы. Поэтому в первую очередь именно этот компонент будет оказывать влияние на скорость образования полимера и его стереорегулярность. Наибольший выход изотактического полипропилена получается при использовании треххлористого титана с малой удельной поверхностью и хорошо развитыми кристаллами. Однако на таком катализаторе полимеризация протекает медленно. При увеличении удельной поверхности применяемого катализатора одновременно со скоростью реакции возрастает содержание атактической фракции и стереоблоков в полимере, что связано, очевидно, с увеличением дефектов в твердой фазе»⁷

Таблица 1.3 - Влияние удельной поверхности катализатора на скорость полимеризации и свойств полипропилена

Поверхность TiCl ₃ , м ² /г	Константа скорости реакции, k × 10 ³ мин ⁻¹	Выход аморфного полимера, %
1	2	3
8	1,1	10,2
50	5,8	12,5
120	13,5	16,0

([C₃H₆] = 16 % вес.; [TiCl₃] = 1 × 10⁻³ моль/л; Ti/Al = 0,14)

Важной характеристикой является величина поверхности. Этот фактор имеет действительно большую роль в стереоспецифическом катализе, в значительной степени влияя на основные параметры полимеризации [4].

⁶ Технологический регламент производства полипропилена ООО «СИБУР – Тобольск»

⁷ Технологический регламент производства полипропилена ООО «СИБУР – Тобольск»

Скорость реакции и стереоизомерный состав зависит также от типа металлорганического компонента.

Таблица 1.4 - Влияние ионного радиуса металла в металлорганическом компоненте катализатора на стереоизомерный состав полимера

Металл	Ионный радиус металла, °А	Количество изотактического полимера, %
1	2	3
Be	0,35	94 ÷ 97
Al	0,51	80 ÷ 90
Mg	13,50,66	78 ÷ 85
Zn	0,74	30 ÷ 40

На степень изотактичности и скорость реакции оказывают влияние также стерические и химические свойства заместителей металлорганического соединения. При полимеризации пропилена в присутствии триметилалюминия образуется полимер с большим содержанием атактической фракции, чем при применении триэтилалюминия.

Стереоспецифичность, однако, падает и при высших алкилах. Если один алкил алюминия заменить на галоген, то скорость реакции снижается в ряду $F > Cl > Br > I$; в том же порядке увеличивается молекулярный вес.

Опыты Натта позволяют заключить, что в процессе полимеризации активность катализатора со временем существенных изменений не претерпевает, скорость полимеризации прямо пропорциональна количеству $TiCl_3$, т.е. величине поверхности; давлению мономера и не зависит от концентрации триэтилалюминия.

1.6.2 Влияние температуры

«Температура реакции полимеризации оказывает определяющее влияние на скорость процесса синтеза и свойства полипропилена. С повышением температуры увеличивается скорость реакции и выход полипропилена. С этой точки зрения целесообразно поддерживать

максимальную температуру, но с увеличением температуры выше 80 °С значительно увеличивается выход атактического полипропилена»⁸

1.6.3 Влияние давления

Рабочее давление, как и температура, также значительно влияет на скорость полимеризации пропилена.

Скорость реакции является линейной функцией парциального давления пропилена, то есть во сколько раз увеличится давление, во столько раз увеличится полимеризация. При увеличении парциального давления мономера от 0,4 МПа до 2,0 МПа скорость полимеризации увеличится в 5 раз. Однако повышение давления приводит к резкому увеличению растворимости пропилена в углеводородном растворителе. Большая растворимость приводит к резкому увеличению затрат на испарение пропилена, конденсацию паров растворителя и компремирование пропилена на стадии испарения.

1.6.4 Влияние примесей

Каталитическая система CDi очень чувствительна к следовым количествам загрязняющих примесей в потоках мономера, поступающих в реактор. Наиболее серьезными из таких примесей являются вода, метанол, монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), сернистый карбонил (COS), кислород и арсин (AsH₃). Даже миллионные доли указанных веществ могут привести к значительному снижению производительности катализатора (до 50% и более) [5]. Технические условия на пропилен полимерного сорта, применяемый в лицензионной установке, не требуют использования участка очистки пропилена, поскольку содержание

⁸ Технологический регламент производства полипропилена ООО «СИБУР – Тобольск»

вышеупомянутых примесей соответствует требованиям, предъявляемым к каталитической системе CDi.

В качестве встроенного «средства защиты» или в дополнение к участку очистки пропилена используется сокатализатор триэтилалюминий, выступающий в качестве нейтрализатора некоторых каталитических ядов, как например, воды, кислорода, метанола и CO_2 . Если по какой-либо причине триэтилалюминий отсутствует в реакторе, каталитические яды проникают к катализатору и быстро вступают с ним в реакцию или образуют комплексные соединения с его компонентами, в результате чего катализатор в большинстве случаев становится неактивным. Следует отметить, что если содержание перечисленных примесей в исходных материалах значительно превышает величины, указанные в технических условиях, нейтрализующее действие триэтилалюминия оказывается недостаточным для того, чтобы катализатор сохранял свои свойства.

К сожалению, триэтилалюминий очень медленно вступает в реакцию или вообще не реагирует с такими серьезными каталитическими ядами, как COS , CO и AsH_3 . Данные примеси непосредственно вступают в реакцию с активным центром катализатора и необратимо его отравляют. Таким образом, если концентрация какого-либо из указанных веществ превышает предельное значение, указанное в технических условиях на каталитическую систему CDi, для его удаления необходимо предусмотреть наличие соответствующего участка очистки пропилена.

При больших количествах загрязнений полимеризация вообще не протекает.

1.6.5 Регулирование молекулярного веса

Увеличить молекулярный вес полимера можно с помощью различных добавок (например, аминов) или самих каталитических систем.

Снизить молекулярный вес можно тремя методами:

- а) выбором режима полимеризации (катализатор, температура, концентрация мономера и т. п.);
- б) добавлением веществ, вызывающих передачу цепи;
- в) направленной деструкцией готового полимера.

На практике молекулярный вес полимера чаще всего регулируют с помощью агентов передачи цепи. Впервые для этой цели был применен водород. Его действие зависит от концентрации. Водород, применяемый в качестве агента передачи цепи, должен быть очень чистым (в противном случае происходит резкое снижение скорости реакции).

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства полипропилена

Производство полипропилена входит в состав Комплекса производства полипропилена мощностью 500 тыс. тонн в год на ООО «СИБУР Тобольск». Производство полипропилена предназначено для получения гранулированного, стабилизированного, неокрашенного гомополимера полипропилена на титан-магниевом катализаторе.

Номинальная мощность производства полипропилена составляет 500 тыс. тонн полипропилена в год. Производство включает в себя две производственные линии мощностью по 250 тыс. тонн полипропилена в год каждая [7].

Количество рабочих часов в году - 8000.

Производство полипропилена является комбинированным производством, в состав которого входят следующие установки:

- установка полимеризации пропилен;
- установка экструзии полипропилена;
- установка фасовки, упаковки и отгрузки полипропилена.

Установка полимеризации полипропилена включает в себя:

- узел ввода сырья пропилен/водород;
- реакторный блок;
- факельная система;
- узел нейтрализации триэтилалюминия;
- узел ввода энергоносителей;
- система подачи теплофикационной воды, станция смешения теплофикационной воды;
- система подачи природного газа.

2.2 Характеристика сырья и готовой продукции

Пропилен.

Пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ (молекулярный вес 42,081) при обычных условиях - бесцветный газ со слабым характерным запахом [2].

С воздухом пропилен образует взрывоопасные смеси, нижний предел взрываемости которых равен 2,0 % объемных, а верхний— 11,1% объемных.

Критические константы:

Температура 91,9 °С;

Давление 45,4 кгс/см²;

Плотность 0,233 г/мл;

Температура кипения при 760 мм рт. ст. минус 47,7 °С;

Температура плавления при 760 мм рт. ст. минус 185,25 °С;

Температура воспламенения минус 107,8 °С;

Температура самовоспламенения в смеси с воздухом 458 °С;

Удельная теплоемкость C_p 0,363/25 ккал/(кг*град);

Теплота испарения при температуре кипения 104,62 ккал/кг;

Теплота сгорания газа при 25 °С до жидкой H_2O и CO_2 491,99 ккал/моль;

Теплота образования газа ΔH^0_{298} 4,879 ккал/моль;

Коэффициент теплопроводности, $3,33 \cdot 10^{-5}$ ккал/(см*сек*град);

Минимальная взрывоопасная объемная доля кислорода при разбавлении пропилено-воздушных смесей азотом - 11,9 %, двуокисью углерода - 14,6 % [8].

Зависимость давления и плотности пропилена в газовой и жидкой фазах от температуры представлена в таблице 2.1 [2].

Таблица 2.1 - Зависимость давления и плотности пропилена в газовой и жидкой фазах от температуры

Температура, °С	Давление, Па	Плотность (газовая фаза), кг/м ³	Плотность (жидкая фаза), кг/м ³
1	2	3	4
-40	0,145	598,8	3,2
-35	0,178	593,4	3,9
-30	0,215	586,9	4,7
-25	0,258	580,3	5,6
-20	0,309	573,7	6,6
-15	0,367	566,9	7,7
-10	0,432	559,9	9,0
-5	0,506	552,9	10,5
0	0,59	545,6	12,2
5	0,683	538,2	14,1
10	0,786	530,7	16,2
15	0,901	522,8	18,5
20	1,028	514,8	21,1
25	1,168	506,4	24,0
30	1,322	497,7	27,2
35	1,49	488,6	30,9
40	1,672	479,0	35,2
45	1,871	468,9	40,2
50	2,086	458,1	46,1

По степени воздействия на организм пропилен относят к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007).

Предельно допустимая концентрация (ПДК) пропилена в воздухе рабочей зоны - 100 мг/м по ГОСТ 12.1.005. Максимальная разовая ПДК по алкенам C₂- C₁₀ (в пересчете на углерод) - 300 мг/м, среднесменная - 100 мг/м.

При превышении ПДК пропилен оказывает наркотическое действие, вызывает головную боль, головокружение, ослабление дыхания, нарушение кровообращения, потерю сознания.

Сжиженный пропилен при попадании на кожу вызывает ее поражение, аналогичное ожогу.

Пропилен кумулятивными свойствами не обладает.

Пропилен при нормальных условиях не вступает в химическое взаимодействие с водой, в воздушной среде не образует токсичные соединения.

Меры первой помощи при отравлении: свежий воздух (можно дать кислород), тепло, покой, в случае необходимости - искусственное дыхание.

Пораженные участки кожи следует смазать противоожоговой мазью и наложить стерильную повязку.

После оказания первой помощи следует обратиться к врачу [8].

При возникновении очага возгорания в качестве средств пожаротушения применяют порошковые, хладоновые и углекислотные огнетушители, воздушно-механическую пену, водяной пар, инертные газы.

Таблица 2.2 – Физико-химические показатели пропилена по ГОСТу 25043-2013 [8]

Наименование показателя	Норма		Метод анализа
	Высший сорт	Первый сорт	
1	2	3	4
Объемная доля пропилена, %, не менее	99,8	99,0	По ГОСТ 24975.1
Объемная доля этилена, %, не более	0,005	0,01	По ГОСТ 24975.1
Объемная доля ацетилен и метилацетилен, %, не более	0,001	0,005	По ГОСТ 24975.1
Объемная доля углеводородов, %, не более	0,002	0,05	По ГОСТ 24975.1
Объемная доля диеновых углеводородов (пропадиена и бутадиена), %, не более	0,001	0,015	По ГОСТ 24975.1
Объемная доля этана и пропана, %, не более	0,2	0,7	По ГОСТ 24975.1
Массовая концентрация серы, мг/м ³ , не более	1	3	По ГОСТ 24975.2

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4
Массовая доля воды, %, не более: а) в продукте, поставляемом по трубопроводу б) в продукте, поставляемом в цистернах и баллонах	0,0005 0,02	Не нормируется Не нормируется	По ГОСТ 24975.5
9 Содержание свободной воды	Отсутствие	Отсутствие	По 7.3

Водород.

Водород - бесцветный горючий газ без запаха. Плотность водорода при нормальных условиях равна 0,09 кг/м³; плотность по воздуху - 0,07 кг/м³; теплота сгорания - 28670 ккал/кг; минимальная энергия зажигания - 0,017 мДж. С воздухом и кислородом образует взрывоопасную смесь. Смесь с хлором (1:1) на свету взрывается; с фтором водород соединяется со взрывом в темноте; смесь с кислородом (2:1) - гремучий газ. Пределы взрываемости: с воздухом 4-75 об. %, с кислородом 4,1-96 об. %. Температура самовоспламенения 510 °С.

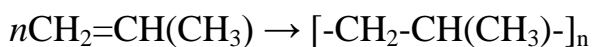
Водород физиологически инертен; при высоких концентрациях вызывает удушье. Наркотическое действие проявляется при высоких давлениях. При работе в среде водорода необходимо пользоваться изолирующим противогазом [9].

Таблица 2.3 - Физико-химические показатели водорода по ГОСТу 3022-80

Наименование показателя	Норма для марки	
	А	Б
1	2	3
Объемная доля водорода в пересчете на сухой газ, %, не менее	99,99	99,95
Суммарная объемная доля кислорода и азота, %, не более	0,01	0,05
Массовая концентрация водяных паров при 20 °С и 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), г/м ³ , не более: а) в трубопроводах б) в баллонах под давлением	0,5 0,2	0,5 0,2

Полипропилен.

Готовым продуктом отделения полимеризации является порошок полипропилена.



Полипропилен выпускается в виде порошка белого цвета или гранул с насыпной плотностью 0,4-0,5 г/см³ [11].

Полипропилен в виде гранул имеет размер 2-5 мм. Допускаются гранулы размером свыше 5 до 8 мм и менее 2 мм, также слипшиеся при условии слипания не более 3 гранул. Массовая доля гранул с отклонениями по размерам и слипшихся не должна превышать в сумме 3% от массы партии полипропилена низкого давления, 8% - полипропилена среднего давления.

Гранулированный полипропилен и сополимеры пропилена при комнатной температуре не выделяют в окружающую среду токсических веществ и не оказывают вредного влияния на организм человека при непосредственном контакте. Работа с ними не требует особых мер предосторожности. Мелкая пыль полимера при вдыхании и попадании в легкие может вызвать вялотекущие фиброзные изменения в них.

Гранулированный полипропилен относится к группе горючих материалов. При контакте с открытым огнем горит коптящим пламенем с образованием расплава и выделением углекислого газа, паров воды, непредельных углеводородов и газообразных продуктов.

При нагревании полипропилена в процессе переработки выше 150 °С возможно выделение в воздух летучих продуктов термоокислительной деструкции, содержащих органические кислоты, карбонильные соединения, в том числе формальдегид и ацетальдегид, окись углерода [10].

Температура воспламенения полипропилена, определенная по ГОСТ 4333-87, - 325-343 °С, температура самовоспламенения - 325-388 °С, нижний концентрированный предел воспламенения полипропиленовой пыли - 32,7 г·м³ (ГОСТ 12.1.041-83).

Для тушения полипропилена и его сополимеров применяют огнетушители любого типа, воду, водяной пар, огнегасительные пены, инертные газы, песок, асбестовые одеяла. Для защиты от токсичных продуктов, образующихся в условиях пожара, при необходимости применяют изолирующие противогазы любого типа или фильтрующие противогазы марки БКФ.

Полипропилен и сополимеры пропилена, разрешенные Министерством здравоохранения для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, питьевой водой, косметическими и лекарственными препаратами, а также для игрушек. Для этих целей применяют полипропилен и сополимеры пропилена высшего и первого сортов, запах и привкус водной вытяжки, которых не превышает одного балла [10].

Таблица 2.4 – Свойства полипропилена ГОСТ 26996-86

Наименование показателя	Норма	
	Полипропилен	Сополимеры пропилена
1	2	3
Плотность, кг/м ³	900-910	900
Насыпная плотность гранул, кг/м ³	440-520	440-520
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01-0,03	0,01-0,03
Линейная усадка в форме, %	1,0-2,5	1,5-1,9
Температура плавления, °С	160-168	160-165
Теплостойкость при нагрузке 46 Н/см ² , °С	140-145	120-140
Температура хрупкости, °С	(+5)-(-15)	(-50)-(-60)
Коэффициент линейного расширения (от 30 до 100 °С), 1/°С	(1,1-1,8)·10 ⁻⁴	(1,1-1,8)·10 ⁻⁴
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/кг·°С	1,93	1,93
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°С	0,16-0,22	0,16-0,22

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3
Предел текучести при растяжении полипропилена низкого давления	30-38	-
Разрушающее напряжение при растяжении	24,5-39	-
Модуль упругости при изгибе	1220-1670	980-1370
Твердость по Роквеллу, α	50-70	32-52
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10^{16} - 10^{18}	10^{16} - 10^{18}
Максимальная температура при длительной эксплуатации изделий (без нагрузки), °С	100-110	100-110
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, кДж/м ² : - при 0 °С при - минус 20 °С	3-5 2-3	21007 -
Кислородный индекс, %	25,5-27,5	25,5-27,5

Таблица 2.5 – Показатели качества полипропилена некоторых марок, выпускаемых на ООО «СИБУР Тобольск» по ТУ 221 1-006-93911504-2015 [11]

Наименование показателя	Норма для марок			
	PP H030 GP/3	SIBEX PP H 031 BF/3	PP H270 GP/3	SIBEX PP H270 FF/3
1	2	3	4	5
Показатель текучести расплава, г/10 мин, в пределах	2,5-3,5	2,8-3,2	23-30	25-29

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4	5
Разброс ПТР внутри партии, %, не более	6	5	6	6
Насыпная плотность, кг/м ³	510-550	510-550	490-550	490-550
Массовая доля зола, %, не более	0,035	0,035	0,035	0,035
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,09	0,09	0,09	0,09
Модуль упругости при изгибе, МПа, не менее	1200	1300	1200	1200
Предел текучности при растяжении, МПа, не менее	32	32	30	Не нормируется
Относительное удлинение при пределе текучности, %, не менее	10	10	9	Не нормируется
Массовая доля фракции, растворимой в ксилоле, %	Не нормируется	3,5-5,0	Не нормируется	2,0-3,0
Общее содержание «гелей», шт/м ² , не более	Не нормируется	150	Не нормируется	300
Количество включений, шт, не более	3	3	3	3

Таблица 2.6 – Показатели качества полипропилена по ТУ 221 1-006-93911504-2015 [11]

Наименование показателя	Норма
1	2
Плотность, кг/м ³ , не менее	890
Линейная усадка в форме, %	0,8-1,5
Температура плавления, °С, не менее	160
Модуль упругости при растяжении, МПа, не менее	900
Ударная вязкость по Изоду при 23 °С, с/н, кДж/м ² , не менее	2,5
Ударная вязкость по Шарпи при 23 °С, с/н, кДж/м ² , не менее	31
Температура размягчения по Вика под действием силы 10Н, °С, не менее	155
Твердость по Роквеллу, R, не менее	94
Содержание веществ, экстрагируемых гексаном, %	0,6-3,0
Содержание веществ, растворимых в ксилоле, %	1,5-6,0
Стойкость к термоокислительному старению при 150 °С, часов, не менее	360/не нормируется
Индекс желтизны, не более	Плюс 2

Триэтилалюминий.

Триэтилалюминий ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) – металлоорганическое соединение, прозрачная, бесцветная жидкость, является самовоспламеняющимся веществом, бурно реагирует при контакте с кислородом, водой или соединениями, содержащими активный водород (такими как спирты и кислоты). При реакции триэтилалюминия с водой и воздухом выделяется огнеопасный газообразный этан или этанол. При контакте с тканями тела триэтилалюминий реагирует непосредственно с присутствующей в них влагой и вызывает тяжелые ожоги.

Молекулярный вес 114,17 г/моль;

Температура кипения 194 °С при 760 мм рт.ст. (с частичным разложением);

Плотность 0,84 г/см³;

С углеводородами смешивается в любых соотношениях.

При нормальной температуре на 90 % ассоциируется с образованием димера (рисунок 15):

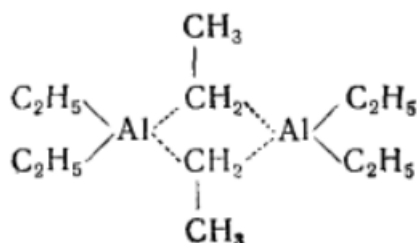


Рисунок 15 – Димер триэтилалюминия

Эта молекула устойчива даже в парообразном состоянии и диссоциирует лишь при температуре выше 100 °С.

В связи с большой пожароопасностью особое внимание следует уделить средствам пожаротушения. Трудность борьбы с пожаром, заключается в том, что после гашения пламени продукт может повторно самовоспламениться при контакте с воздухом.

Средствами пожаротушения являются:

- песок, диатомитовая земля и цемент в сухом состоянии, однако их нужно применять в больших количествах, чтобы они могли поглотить жидкость и создать над ней защитный слой;
- пористый вермикулит – слюдоподобный материал, который всплывает на поверхность и гасит пламя;
- хлористый натрий, обработанный 0,05 % фуксином;
- растворы при концентрации менее 10% можно тушить также струей тонкораспыленной воды или воздушно-механической пеной [12].

Таблица 2.7 - Требования к показателям качества триэтилалюминия по ТУ 2436-102-70353562-2010 [13]

Наименование показателя	Норма
	марка А
1	2
Массовая доля общего алюминия, %, не менее	>22,5
Массовая доля гидридов алюминия (в пересчете на AlH_3), %, не более	<0,05
Массовая доля три-н-бутилалюминия, %, не более	<6,0
Массовая доля триизобутилалюминия, %, не более	<0,10
Массовая доля триэтилалюминия, %, не менее	>97,0
Массовая доля хлора, %	Отс.

Диизобутил-диметоксисилан.

Наименование по IUPAC: Диметоксибис(2-метил)силан.

Соответствует: Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Область применения в производстве полипропилена.

Гигиеническая характеристика. Продукт по параметрам острой токсичности при однократном внутрижелудочном и накожном поступлении и накожном нанесении может быть отнесен к умеренно опасным веществам (3 класс опасности). Кумулятивность: обладает слабой кумулятивной способностью. Раздражающее действие: вызывает раздражение кожи, слизистых оболочек глаз. Кожно-резорбтивное действие: может проникать через неповрежденные кожные покровы. Отдаленные эффекты: не обладает канцерогенным, мутагенным, тератогенным действием. Наиболее поражаемые органы центральная нервная, сердечно-сосудистая, дыхательная системы, печень, почки, ЖКТ. Продукт трансформации - метанол оказывает влияние на нервную систему, зрительные нервы, сетчатку глаза [6].

Таблица 2.8 – Характеристики сырья и готовой продукции по проекту

[5]

№ п/п	Наименование сырья	Гос.или отраслевой стандарт, СТП, ТУ, регламент	Показатели по стандарту обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
1	2	3	4	5
1.	Пропилен	По базовому проекту	Фазовое состояние	Жидкость под давлением
			Пропилен, % масс.	≥ 99,5
			Пропан, % масс.	По балансу
			Инертные газы(азот,метан,этан,бутаны), ppmw	≤ 540
			Все ненасыщенные(этилен,ацетилен,метилацетилен,пропадиен,бутадиен,бутены), ppmw	≤ 50
			Метилацетилен,ppmw	≤ 7
			Пропадиен,ppmw	≤ 7
			Бутадиен,ppmw	≤ 8
			Гексен+нонен,ppmw	≤ 5
			Аммоний,ppmw	≤ 5
			Водород,ppmw	≤ 2
			Изопропанол,ppmw	≤ 5,5
			Метанол,ppmw	≤ 1
			Кислород,ppmw	≤ 1
			Вода,ppmw	≤ 1
			Свободная сера,ppbw	≤ 500
			Карбиносульфид,ppbw	≤ 300
			Сероводород,ppbw	≤ 500
			СО,ppbw	≤ 300
			СО ₂ ,ppbw	≤ 2
Арсин,ppbw	≤ 50			
Фосфин,ppbw	≤ 30			
2.	Водород	По базовому проекту	Фазовое состояние	газ
			Водород,% об.	≥ 99,99
			Метан,ppmw	10
			СО,ppmw	≤ 1
			Олефины,ppmw	0

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5
			Кислород,ppmw	0
			Вода,ppmw	0
			СО ₂ ,ppmw	0
3.	Катализатор полимеризации	Изготовитель/поставщик BASF	Белое минеральное масло 8042-47-5, % масс.	60-80
			Тетрахлорид титана 7550-45-0, % масс.	1-5
			Ди-н-бутилфталат 84-74-2, % масс.	1-7
			Температура кипения, °С	310
			Удельная плотность, кг/м ³	Мин. 0,8/ макс. 0,95
			Форма	Твердые частицы в жидком масле
			Растворимость в воде	Твердые частицы распадаются, масло нерастворимо
4.	Диизобутил-диметоксисилан	Изготовитель/поставщик Evonikind	Температура плавления, °С	Менее минус 78
			Температура кипения, °С	188
			Температура вспышки, °С	62
			Температура воспламенения, °С	255
			Давление насыщенных паров, Па	75
			Плотность, г/см ³	0,863
			Растворимость в воде при 25 °С, г/д	0,013
			Динамическая вязкость, мПа*с	1,17
5.	Изобутил-метилдиметоксисилан	Изготовитель/поставщик Evonikind	Температура кипения, °С	63
			Температура вспышки, °С	38,33
			Плотность, г/см ³	0,9

Продолжение таблицы 2.8

1	2	3	4	5
6.	Триэтилалюминий	Изготовитель/Поставщик ООО «Томскнефтехим» ТУ 2436-102-70353562-2010 [13]	Температура кипения, °С	185
			Давление насыщенных паров при 25 °С, мм.рт.ст.	0,025
			Плотность при 25 °С, г/см ³	0,835
			Растворимость в воде	Реагирует с водой
7.	Образец ГСО состава газовой смеси O ₂ -N ₂ ГСО 3723-87		1.состав смеси:	
			-азот, % мольн.	95,5
			-кислород, % мольн.	4,5
			2.характеристика баллона	
			-объем,л	40
-избыточное Р, кгс/см ²	200			
8.	Масло минеральное	ГОСТ 3164-78 изм. 1-4 [14]	Содержание воды, % масс.	Не более 0,005
			Вязкость кинематическая при 50 °С,	28,0-38,5
			-для масел из Западно-Сибирских нефтей, мм/с	26,0-38,5
			Плотность при 20 °С,	0,870-0,890
			-для масел из Западно-Сибирских нефтей, кг/м ³	0,850
			Температура вспышки, °С	215
Температура застывания, °С	минус 7			

2.3 Описание технологической схемы установки полимеризации

Технологическая схема установки представлена в приложении А.

Пропилен подается по трубопроводу на установку полимеризации с температурой 10 °С, давлением 3,30 МПа, расходом 66000 кг/ч.

Водород подаётся по трубопроводу на установку полимеризации с температурой 38 °С, давлением 4,50 МПа, расходом 27 кг/ч в линию рециркулирующего газа.

Водород служит регулятором показателя текучести расплава полимера. От концентрации водорода в реакторе зависит молекулярная масса полимера (количество мономерных звеньев в цепи молекулы полимера). С ростом концентрации водорода в реакционной среде будет увеличиваться показателя текучести расплава.

Показатель текучести расплава порошка является важнейшим показателем качества продукта и регулируется молярным соотношением «водород-пропилен» ($H_2/C_3^=$) в газовой фазе реактора [5].

Катализатор доставляется на установку в металлических контейнерах объемом 220 литров. Каждый контейнер содержит до 40 кг сухого катализатора в виде суспензии в минеральном масле концентрацией 30% вес.

Содержимое контейнера с катализатором перемешивается на роллере в течении 8-12 часов для гомогенизации катализатора [15].

Из емкости 1 суспензия катализатора поступает на всас винтовых насосов подачи катализатора 2.

С нагнетания насоса 2 суспензия катализатора подается в тройник, где происходит смешение потоков катализатора с жидким пропиленом-носителем. От тройника суспензия катализатора в потоке жидкого пропилен-носителя подается в реактор полимеризации 8 через форсунку. Реактор полимеризации 8 оснащен четырьмя форсунками подачи катализатора D1, D2, D3, (D4 резервная).

Донор (диизобутил-диметоксисилан) доставляется на установку в контейнерах объемом 1,13 м³, которые помещаются на весовые платформы; либо в бочках объемом 200 литров.

Из контейнера с донором 4, либо из емкости 3 донор поступает на всас дозирующего насоса 5.

Донор подается в поток сжиженного пропилена, смешивается с потоком триэтилалюминия и направляется в реактор полимеризации 8.

Триэтилалюминий (100% концентрации) доставляется на установку в контейнерах объемом 1,465 м³., которые помещают на весовые платформы. Под давлением азота триэтилалюминий подается на всас дозирующего насоса 7.

С нагнетания насоса 7 триэтилалюминий подается на смешение с донором в поток жидкого пропилена и далее в реактор полимеризации 8.

Катализатор в потоке пропилена, а также смесь триэтилалюминия с донором в потоке пропилена подаются в первую и/или вторую зоны реактора полимеризации 8 отдельными потоками.

Реактор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 3,048 метра с перемешивающим устройством, в котором протекает непрерывный процесс полимеризации пропилена в газовой фазе. Пропилен в газовой фазе полимеризуется на компонентах каталитического комплекса с образованием твердых частиц порошка полипропилена, который затем выгружается из реактора. Отходящий газ отводится из реактора через два купола – первичные циклоны, препятствующие уносу порошка.

При нормальной работе реактор заполнен наполовину порошком полипропилена, что составляет 25-30 тонн. Порошок полипропилена непрерывно перемешивается горизонтальной мешалкой со скоростью 15 об/мин.

Уровень порошка в реакторе является важным фактором для общего управления реактора. Низкий уровень ведёт к снижению эффективности катализатора из-за малого времени пребывания, к образованию комков из-за

плохого перемешивания и распределения охлаждающей жидкости (пропилена). Высокий уровень ведёт к избыточному уносу порошка в купола и циклон. Постоянный уровень слоя крайне важен для поддержания качества продукта. Уровень всегда должен быть выше вала мешалки реактора, чтобы свести к минимуму образование комков [7].

Реактор условно разделен на пять зон, для каждой из которых задается соотношение расходов жидкого пропилена и рециркулирующего газа (пропилена с водородом).

Полимеризация протекает при температуре 60-70 °С и давлении 2,0-2,23 МПа. Порошок полипропилена периодически выгружается в рукавный фильтр газа - через клапаны выгрузки, которые открываются на заданный промежуток времени.

Большой перепад давления между реактором 8 и рукавным фильтром позволяет транспортировать порошок с большой скоростью. За счет низкого давления в рукавном фильтре осуществляется дегазация порошка. Отходящий газ от фильтра поступает на всас трехступенчатого поршневого компрессора отходящего газа. Газ с нагнетания компрессора возвращается в систему реактора, часть газа используется в качестве газа выметания для линий пневмотранспорта порошка из реактора.

Отходящий газ от реактора 8 содержит небольшое количество (~ 1 % по весу от производительности) мелких частиц, пыли полипропилена. Этот материал необходимо непрерывно удалять для предотвращения забивки порошком остального технологического оборудования, находящегося ниже по технологической линии. Отходящий газ, в основном пропилен, отводится из центральной части реактора через два купола в верхней его части. Линейная скорость отходящего газа в куполах значительно снижается, что способствует осаждению и снижению уноса частиц полимера.

Отходящий газ от куполов реактора поступает в циклон 9, где оставшиеся частицы полипропилена (~99,9%) отделяются. Частицы порошка

от циклона через эжектор в потоке рециркулирующего газа направляются обратно в реактор.

После циклона отходящий газ из реактора объединяются с потоком пропилена выделенного в узле деактивации и дегазации полипропилена и направляются в конденсатор 10. Для предотвращения загрязнения межтрубного пространства конденсатора 10, с помощью насоса 11 поддерживается высокая скорость потока охлаждающей воды. Температура охлаждающей воды на стороне всаса насоса 11 регулируется путем смешения оборотной воды со свежей охлаждающей водой.

В теплообменнике газ частично конденсируется, после чего газовый и жидкий потоки поступают в сепаратор 12 отдельными потоками.

Давление в реакторе 8 и сепараторе 12 зависит от объема отходящего газа, сконденсированного в теплообменнике 10. Этот объем зависит от расхода оборотной воды, поступающей в конденсатор 10.

В сепараторе 12 происходит разделение газовой и жидкой фазы отходящего газа реактора. Рабочий режим сепаратора составляет: давление 2,00-2,25 МПа и температура 40-53 °С. Также в сепаратор подаётся свежий пропилен от коллектора.

Жидкий пропилен от сепаратора 12 с помощью насоса 13 подается в реактор для отвода избыточной теплоты реакции полимеризации, этот же пропилен участвует в реакции полимеризации. Жидкий пропилен подается через форсунки расположенные в верхней части реактора. Охлаждающая жидкость распыляется по поверхности слоя порошка через 16 форсунок (форсунки E1-E16).

Испарение потока жидкого пропилена обеспечивает охлаждение, необходимое для контроля температуры в реакторе. Температура и давление в реакторе, при нормальном режиме, позволяют пропилену находиться в газовой и жидкой фазах. Контроль количества жидкого пропилена в реакторе важен. Избыточное количество жидкого пропилена смачивает слой порошка, препятствует нормальному перемешиванию, снижает текучесть порошка,

затрудняет выгрузку. В то же время высокая температура реакции способствует плавлению порошка, образованию комков. Эти комки могут заблокировать линии выгрузки реактора и вызвать его остановку [7].

Во время работы мешалки поверхность слоя порошка не горизонтальна, а расположена под углом к горизонтальной плоскости. Форсунки подачи жидкого пропилена и рециркулирующего газа расположены на корпусе реактора так, чтобы обеспечить подачу перпендикулярно поверхности слоя порошка.

Пропилен газ от сепаратора 12 направляется на всас компрессора рециркулирующего газа реактора 14. Сжатый рециркулирующий газ подается в реактор через штуцеры (A1-A11) расположенные в нижней части реактора 8, перпендикулярно слою порошка. Расход рециркулирующего газа регулируется в зависимости от расхода жидкого пропилена. Часть рециркулирующего газа от коллектора направляется в эжектор 9.

Объём рециркулирующего газа, поступающего во все зоны реактора, определяется соотношением «газ-жидкость» в реакторе. Соотношение «газ-жидкость» определяется как общая масса рециркулирующего газа от компрессора 14, поступающего в реактор, делённая на общую массу пропилена, также поступающего в реактор.

Основной функцией рециркулирующего газа является распределение водорода в реакторе.

В период пуска поддержание давления в системе сепаратора осуществляется рециркулирующим газом, который подогревается водяным паром в подогреватель 15.

В случае серьёзного нарушения ведения технологического процесса в каждую зону реактора 8 в поток рециркулирующего газа автоматически или вручную подаётся килл-газ (смесь кислорода с азотом, 4,5 % мольных кислорода). Кислород является сильным каталитическим ядом, способным очень резко снизить активность катализатора. Это обеспечивает возможность снизить производительность реактора в управляемом режиме или быстро

остановить (изолировать) реактор в аварийной ситуации. Баллоны с килл-газом (объём одного баллона 40 л, 24 баллона), в которых находится кислород 4,5 мольных процента в смеси с азотом, соединены по потоку с каждым регулирующим клапаном рециркулирующего газа на входе в каждую зону реактора [6].

2.4 Спецификация основного технологического оборудования и технических устройств

Таблица 2.9 - Спецификация технологического оборудования

Наименование оборудования	Производственная характеристика	Количество
1	2	3
Емкость хранения катализатора 1	Тип: вертикальная, цилиндрическая $V = 0,76 \text{ м}^3$ $D = 760 \text{ мм}$ $H = 1300 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/0,6 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = 5 / 100 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес одного аппарата: 1,22 т	1
Насос подачи катализатора 2	Тип: винтовой Расход: $0,00543 \text{ м}^3/\text{ч}$ Напор: 343 м Габаритные размеры: Длина \times Ширина \times Высота: $3656 \times 650 \times 2416 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 5,6 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = 5/75 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 3 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: 0,435 т	2
Насос подачи триэтилалюминия 7	Тип: дозировочный с двойной диафрагмой Подача: $0,017 \text{ м}^3/\text{ч}$ Напор: 405 м Габаритные размеры: Длина \times Ширина \times Высота: $450 \times 330 \times 480 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 5,6 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 20/ 75 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 0,55 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: 0,04 т	2

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3
Емкость донора 3	Тип: вертикальная, цилиндрическая $V = 4,95 \text{ м}^3$ $D = 1500 \text{ мм}$ $H = 2300 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/0,6 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = 5 / 100 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес одного аппарата: 1,83 т	1
Насос подачи донора 5	Тип: дозировочный с двойной диафрагмой Подача: $0,005 \text{ м}^3/\text{ч}$ Напор: 373 м Габаритные размеры: Длина \times Ширина \times Высота: $450 \times 330 \times 480 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 5,6 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 20/ 75 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 0,55 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: 0,04 т	2
Реактор полимеризации 8	Тип: горизонтальный цилиндрический $V = 273,2 \text{ м}^3$ $D = 3048 \text{ мм}$ $L = 17070 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,018/2,83 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39 / 175 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес аппарата: 261 т	1
Циклон отходящих газов реактора и эжектор 9	$V = 4.2 \text{ м}^3$ $Q = 5377 \text{ м}^3/\text{ч}$ $D = 1524 \text{ мм}$ $H = 8096 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 2,83 / 3,88^* \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39/150 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес аппарата: 7,17 т	1

Продолжение таблицы 2.9

Конденсатор паров реактора 10	Тип: ТЕМА-АЕЛ $V = 12,5/22,8 \text{ м}^3$ $F = 1673 \text{ м}^2$ $D = 1825 \text{ мм}$ $L = 12061 \text{ мм}$ Тепловая нагрузка: $19276 \cdot 1.1 \text{ кВт}$ Межтрубное пространство: Охлаждающая вода $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/2,83 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 45/120 \text{ }^\circ\text{C}$ Трубное пространство: Отходящие пары реактора $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/2,83 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 45/120 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес одного аппарата: $64,7 \text{ т}$	1
Циркуляционный насос обратной воды 11	Тип: центробежный Подача: $1760 \text{ м}^3/\text{ч}$ Напор: $27,6 \text{ м}$ Габаритные размеры: Длина \times Ширина \times Высота: $2800 \times 1500 \times 1613 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 3,2 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39/120 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 200 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: $3,749 \text{ т}$	1
Сепаратор паров реактора 12	Тип: горизонтальный, цилиндрический $V = 86 \text{ м}^3$ $D = 3300 \text{ мм}$ $H = 9000 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/2,83 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 45/100 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес одного аппарата: 49 т Внутренние устройства: 2 каплеотбойника.	1
Насос подачи пропилена в реактор 13	Тип: центробежный Подача: $673 \text{ м}^3/\text{ч}$ Напор: 159 м Габаритные размеры: Длина \times Ширина \times Высота: $4000 \times 1700 \times 1670 \text{ мм}$ $P_{\text{расч.}} = 4,5 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 45/80 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 280 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: $5,79 \text{ т}$	2

Продолжение таблицы 2.9

1	2	3
Компрессор рециркулирующего газа реактора 14	Тип: центробежный со встроенным редуктором Габаритные размеры: Длина × Ширина × Высота: 6000×2350×3416 мм $Q = 22736 \text{ нм}^3/\text{ч}$ $P_{\text{расч.}} = 2,594/3,88^* \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39/125 \text{ }^\circ\text{C}$ $N_{\text{уст.}} = 315 \text{ кВт}$ Вес одного аппарата: 9,062 т.	2
Подогреватель газа для пуска реактора 15	Тип: ТЕМА-ВЕМ $F = 39,6 \text{ м}^2$ $D = 381 \text{ мм}$ $L = 5000 \text{ мм}$ Тепловая нагрузка: 1370 кВт Межтрубное пространство: Пар низкого давления $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/3,88 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39/240 \text{ }^\circ\text{C}$ Трубное пространство: Рециркулирующий пропилен $P_{\text{расч.}} = \text{минус } 0,1/3,88 \text{ МПа (изб.)}$ $T_{\text{расч.}} = \text{минус } 39/240 \text{ }^\circ\text{C}$ Вес одного аппарата: 2,042 т	1

2.5 Конструкция реактора

Реактор и купола.

Размеры реактора составляют 3048 мм (внутренний диаметр) x 17070 мм (длина). Строительный материал реактора и мешалки - низкотемпературная углеродистая сталь. Отходящий газ реактора проходит через два купола для ограничения уноса мелкого порошка. Каждый купол прикреплен к фланцам диаметром 1991 мм, расположенным на верху реактора, и расширяется до внутреннего диаметра 4267 мм. Конус каждого купола составляет 17° к вертикали, чтобы обеспечить подачу неиспользованного порошка обратно в реактор [6].

Распылительные форсунки.

По всей длине реактора расположено большое количество распылительных форсунок для подачи охлаждающей жидкости, рециркуляционного газа, катализатора и сокатализатора. Кроме того, каждый тип форсунки расположен в определенной точке по диаметру корпуса реактора. Таблица 2.10 содержит перечень типов распылительных форсунок.

Таблица 2.10 - Перечень распылительных форсунок/питающих сопел на реакторе

Тип сопла	Маркировка форсунки	Количество форсунок данного типа
1	2	3
Рециркуляционный газ	A	11
Дозирование катализатора	D	4
Охлаждающая жидкость	E	16
Дозирование сокатализатора/модификатора	Y	3

Форсунки подачи охлаждающей жидкости находятся на расстоянии около 1065мм друг от друга, чтобы минимизировать вероятность наложения расходов (струй) охлаждающей жидкости, что может помешать контролю температуры. Расход охлаждающей жидкости через каждую форсунку контролируется с помощью индивидуальных контроллеров температуры. Регулировка этих контроллеров более сложная в тех случаях, когда между ними необходимо взаимодействие.

Суспензия катализатора и поток сокатализатора / модификатора разделены до момента попадания в реактор. Жидкий пропилен добавляется к этим двум потокам с целью [5]:

- сокращения времени оседания в ходе регулирования технологического процесса при дозировании катализатора и сокатализатора;
- обеспечения достаточной скорости в линии для предупреждения оседания частиц катализатора;
- обеспечения достаточного расхода для активации необходимой схемы распыления форсунок.

Однако добавление пропилена к катализатору обуславливает необходимость разделения потоков катализатора и сокатализатора во избежание реакции и последующей забивки питающей линии. Эти два потока подаются в реактор в непосредственной близости друг от друга, но они не обязательно должны подаваться в одной и той же точке или смешиваться в паровоздушном пространстве реактора до попадания на слой порошка.

Катализатор поставляется в виде 30% весовых суспензии в минеральном масле [15]. Жидкий пропилен увлекает суспензию катализатора с нагнетания питающего насоса, и смесь поступает в реактор через распылительную форсунку (как правило, либо D1 или D2, D3 как резервная), которая образует угол 50° к конусу реактора. Угол 50° достаточно узкий, что помогает избежать оседания катализатора на стенках реактора, что, как показал опыт, является одной из причин образования полимерных стрингов и комков. Кроме того, такой способ способствует распределению катализатора над большей площадью порошка, чем это возможно при распылении по схеме полу-конуса.

Для потоков сокатализатора / модификатора порядок смешивания очень важен из-за самовоспламеняющегося характера сокатализатора (ТЭА). Жидкий пропилен добавляется на нагнетании насоса дозирования модификатора, а затем к этой смеси добавляется ТЭА на нагнетании насоса дозирования ТЭА. Такая конфигурация позволяет предотвратить противоток самовоспламеняющегося ТЭА в систему модификатора. Форсунки дозирования сокатализатора / модификатора схожи с форсунками для катализатора и образуют 50° конус.

Нерабочие форсунки D (1-2-3) и Y (1-2) предусмотрены как резервные и могут использоваться в случае забивки работающих форсунок или в случае изменения точек дозирования катализатора и сокатализатора / модификатора. Постоянный небольшой расход пропилена непрерывно подается через нерабочие форсунки катализатора и сокатализатора / модификатора для того,

чтобы предупредить их забивку порошком на случай, если возникнет необходимость их использования.

Мешалка реактора.

Недостаточное перемешивание слоя порошка может привести к ухудшению контроля температуры и образованию полимерных стрингов и комков. Мешалка реактора предназначена для обеспечения однородного перемешивания слоя порошка, чтобы избежать этих проблем. Лопастей мешалки представляют собой плоские лопасти около 368мм. Каждая лопасть имеет опорную часть для обеспечения прочности и обеспечивая Т-образное поперечное сечение. В каждой определенной точке вдоль вала мешалки предусмотрены две лопасти напротив друг друга. Вал мешалки и лопасти выполнены из низкотемпературной углеродистой стали. Мешалка имеет двигатель с фиксированной скоростью (750 кВт) и вращением 15 об / мин.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс

Производительность установки полимеризации составляет 250000 тонн в год. Продукцией установки является 100% гомополимер полипропилена.

Время работы оборудования:

365 (дней в году) – 20 (дней на капитальный ремонт) – 11,67 (дней на вынужденные остановки) = 333,33 дня или $333,33 \cdot 24 = 8000$ часов в год.

Часовая нагрузка оборудования:

$250000000/8000 = 31250$ кг/час.

В основу расчёта материального баланса положен закон сохранения массы вещества:

$$G_{\text{исх}} = G_{\text{кон}} \quad (3.1)$$

где $\Sigma G_{\text{исх}}$ – суммарная масса исходных веществ;

$\Sigma G_{\text{кон}}$ – суммарная масса конечных веществ.

$$G_{\text{исх}} = G_{\text{кат}} + G_{\text{дон}} + G_{\text{тр}} + G_{\text{пр.нос.}} + G_{\text{рец.газ}} + G_{\text{охл.жид}} + G_{\text{эж}} \quad (3.2)$$

где $G_{\text{кат.}}$ – катализатор CDi (суспензия), кг/ч;

$G_{\text{дон.}}$ – донор (диизобутил-диметоксисилан), кг/ч;

$G_{\text{тр.}}$ – триэтилалюминий, кг/ч;

$G_{\text{пр.нос.}}$ – пропилен через форсунки и пропилен-носитель катализатора/сокатализатора, кг/ч;

$G_{\text{рец.газ}}$ – рециркулирующий газ, кг/ч;

$G_{\text{охл.жид.}}$ – охлаждающая жидкость, кг/ч;

$G_{\text{эж.}}$ – поток от эжектора, кг/ч.

$$G_{\text{кон}} = G_{\text{выгр}} + G_{\text{отх.газ}} \quad (3.3)$$

где $G_{\text{выгр.}}$ – выгрузка реактора;

$G_{\text{отх.газ}}$ – отходящий газ.

Сопоставив уравнения 3.1, 3.2, 3.3 уравнение 3.1 примет вид:

$$G_{\text{кат}} + G_{\text{дон}} + G_{\text{тр}} + G_{\text{пр.нос.}} + G_{\text{рец.газ}} + G_{\text{охл.жид}} + G_{\text{эж}} = G_{\text{выгр}} + G_{\text{отх.газ}} \quad (3.4)$$

Найдем количественный состав потоков:

Выгрузка реактора ($G_{\text{выгр}}$):

Полипропилен - 31250 кг/час;

Некондиционный полипропилен, 0,1 % от производительности [6] –

$$31250 * \frac{0,1}{100} = 31,25 \frac{\text{кг}}{\text{час}}$$

Отходящий газ, который составляет 18,5 % масс. от производительности [6] -

$$31250 * 18,5/100 = 5781,25 \text{ кг/час.}$$

$$G_{\text{выгр}} = 31250 + 31,25 + 5781,25 = 37062,5 \text{ кг/ч.}$$

Состав отходящего газа [6]:

- Водород - 0,167 % масс.: $5781,25 * 0,157/100 = 9,089 \text{ кг/час}$;
- Этан – 0,147 % масс.: $5781,25 * 0,146/100 = 8,451 \text{ кг/час}$;
- Пропилен - 89,067 % масс.: $5781,25 * 89,177/100 = 5155,55 \text{ кг/час}$;
- Пропан – 10,619 % масс.: $5781,25 * 10,52/100 = 608,16 \text{ кг/час}$.

Охлаждающая жидкость ($G_{\text{охл.жид.}}$):

Алгоритм расчета производительности для реактора [4]:

- 1) Рассчитать общее количество жидкого пропилена, поступающего в реактор для охлаждения.
- 2) Рассчитать общий поток через форсунки и поток носителя катализатора/сокатализатора.
- 3) Умножить общее количество жидкости, поступающей в реактор на теплоту испарения жидкого пропилена, и разделить полученное значение на теплоту полимеризации пропилена.

$$\text{Производительность} = (\text{Сумма жидкого пропилена}) \times (\text{теплота испарения пропилена}) / (\text{теплота полимеризации пропилена}) = (\text{Сумма жидкого пропилена}) \times \text{Константа}; \quad (3.5)$$

где Константа = 0,1204 для температуры отходящего газа реактора 58,8 °С

Из уравнения 3.5, зная производительность по порошку полипропилена: $31250 + 31,25 + 312,5 = 31593,75 \text{ кг/час}$

где: 31250 кг/час – кондиционный порошок полипропилена;
 31,25 кг/час – некондиционный порошок полипропилена;
 312,5 кг/час – порошок полипропилена, уносимый с отходящими газами реактора, составляющий 1 % масс. от производительности [6].

Найдем сумму жидкого пропилена, поступающего в реактор:
 $31593,75/0,1204 = 262406,561$ кг/ч.

Из этой суммы вычтем общий поток через форсунки и поток носителя катализатора/сокатализатора, равный 2050 кг/ч и найдем количество охлаждающей жидкости:

$$262406,561 - 2050 = 260356,561 \text{ кг/ч.}$$

Состав охлаждающей жидкости [6]:

- Водород – 0,028 % масс.: $260356,5615 * 0,028/100 = 74,528$ кг/ч;
- Этан – 0,114 % масс.: $260356,5615 * 0,114/100 = 298,114$ кг/ч;
- Пропилен – 90,42 % масс.:
 $260356,5615 * 90,42/100 = 235416,847$ кг/ч;
- Пропан – 9,436 % масс.: $260356,5615 * 9,436/100 = 24567,072$ кг/ч.

Рециркулирующий газ ($G_{\text{рец.газ}}$):

Соотношение газ/жидкость = 0,12 [6].

Количество рециркулирующего газа: $260356,5615 * 0,12 = 31242,787$ кг/ч.

Состав рециркулирующего газа [6]:

- Водород – 0,984 % масс.: $31242,787 * 0,984/100 = 307,536$ кг/час;
- Этан – 0,256 % масс.: $31242,787 * 0,256/100 = 79,902$ кг/час;
- Пропилен - 89,069 % масс.: $31242,787 * 89,069/100 = 27827,93$ кг/час;
- Пропан – 9,69 % масс.: $31242,787 * 9,69/100 = 3027,419$ кг/час.

Поток от эжектора ($G_{\text{эж.}}$):

«Отходящий газ от куполов реактора поступает в циклон, где оставшиеся частицы полипропилена (~99,9%) отделяются. Частицы порошка от циклона через эжектор в потоке рециркулирующего газа направляются обратно в реактор.»

Найдем количество частиц полипропилена, возвращаемое в реактор:
 $312,5 * 99,9 / 100 = 312,19$ кг/ч.

Количество подаваемого рециркулирующего газа: 4350 кг/ч.

$G_{эж.} = 4350 + 312,19 = 4662,19$ кг/ч.

Состав рециркулирующего газа [6]:

- Водород – 0,984 % масс.: $4350 * 0,984 / 100 = 42,819$ кг/час;
- Этан – 0,256 % масс.: $4350 * 0,256 / 100 = 11,125$ кг/час;
- Пропилен - 89,069 % масс. $4350 * 89,069 / 100 = 3874,542$ кг/час;
- Пропан – 9,69 % масс. $4350 * 9,69 / 100 = 421,514$ кг/час.

Поток пропилена через форсунки и поток пропилена-носителя катализатора/сокатализатора ($G_{пр.нос.}$): 2050 кг/ч.

Состав потока [6]:

- Этан – 0,014 % масс.: $2050 * 0,014 / 100 = 0,293$ кг/час;
- Пропилен – 99,535 % масс.: $2050 * 99,535 / 100 = 2040,475$ кг/час;
- Пропан – 0,45 % масс.: $2050 * 0,45 / 100 = 9,232$ кг/час.

Потоки катализатора, донора (диизобутил-диметоксисилана) и триэтилалюминия ($G_{кат.}$, $G_{дон.}$, $G_{тр.}$):

Материальный баланс катализатора, донора (диизобутил-диметоксисилана) и триэтилалюминия рассчитан на основе норм расхода основных видов сырья и материалов, взятых из технологического регламента [6], приведённых в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Нормы расхода основных видов сырья и материалов

Наименование сырья, материалов	Единицы измерения	Проектная норма расхода на единицу продукции
Катализатор CDi (суспензия)	кг/т	0,086
Диизобутил-диметоксисилан	кг/т	0,014
Триэтилалюминий	кг/т	0,09

Катализатор CDi поставляется 30 % вес. в минеральном масле, диизобутил-диметоксисилан 100 % -ый и триэтилалюминий 100 %-ый [6].

Катализатор CDi: $31250 \cdot 0,086 / 1000 \cdot 0,3 = 0,806$ кг/ч;

Минеральное масло: $31250 \cdot 0,086 / 1000 \cdot 0,7 = 1,881$ кг/ч;

Диизобутил-диметоксисилан: $31250 \cdot 0,014 / 1000 = 0,438$ кг/ч;

Триэтилалюминий: $31250 \cdot 0,09 / 1000 = 2,813$ кг/ч.

Подставив полученные значения в уравнение 3.2, получим:

$$G_{\text{исх.}} = 0,806 + 1,881 + 0,438 + 2,813 + 2050 + 31242,787 + 260356,5615 + 4350 + 312,19 = 298317,47 \text{ кг/ч.}$$

Отходящий газ ($G_{\text{отх.газ}}$):

Из уравнений 3.1, 3.3 получим:

$$G_{\text{отх.газ}}(\text{с порошком}) = G_{\text{исх.}}(\text{с порошком}) - G_{\text{выгр.}} = 298317,47 - 37062,5 = 261254,974 \text{ кг/ч;}$$

В том числе:

312,5 кг/ч – порошок полипропилена, уносимый с отходящим газом;

312,188 кг/ч – порошок полипропилена, содержащийся в $G_{\text{исх.}}$.

$$G_{\text{отх.газ}}(\text{без порошка полипропилена}) = 261254,974 - 312,2 - 312,188 = 260630,286 \text{ кг/ч.}$$

Состав отходящего газа [6]:

- Водород - 0,167 % масс.: $260630,286 \cdot 0,157 / 100 = 409,729$ кг/час;
- Этан – 0,147 % масс.: $260630,286 \cdot 0,146 / 100 = 380,983$ кг/час;
- Пропилен - 89,067 % масс.: $260630,286 \cdot 89,177 / 100 = 232422,496$ кг/час;
- Пропан – 10,619 % масс.: $260630,286 \cdot 10,52 / 100 = 27417,078$ кг/час.

Полученный результаты сведем в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Материальный баланс

Статьи прихода	кг/ч	Проц. масс.	Статьи расхода	кг/ч	Проц. масс.
1	2	3	4	5	6
Катализатор CDi	0,806	0,00027	Отходящий газ: - Порошок полипропилена - Водород - Этан - Пропилен	261254,97	87,576
Минеральное масло	1,881	0,00063		312,5	
Диизобутил-диметоксисилан	0,438	0,00015		409,729	
Триэтилалюмин	2,813	0,00094		380,983	
				232422,49	

ий			- Пропан	27417,078	
----	--	--	----------	-----------	--

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6
Пропилен через форсунки и пропилен-носитель катализатора/сок атализатора: - Этан - Пропилен - Пропан	2050 0,293 2040,475 9,232	0,687	Выгрузка реактора: - Порошок полипропилен - Некондиционный полипропилен - Отходящий газ: - Водород - Этан - Пропилен - Пропан	37062,5 31250 31,25 5781,25 9,632 8,499 5149,198 613,921	12,424
Рециркулирующ ий газ: - Водород - Этан - Пропилен - Пропан	31242,787 307,536 79,903 27827,93 3027,419	10,473			
Охлаждающая жидкость: - Водород - Этан - Пропилен - Пропан	260356,56 74,528 298,114 235416,84 24567,072	87,275			
Поток от эжектора: - Порошок полипропилена - Рециркулирующ ий газ: - Водород - Этан - Пропилен - Пропан	4662,19 312,19 4350 42,819 11,125 3874,542 421,514	1,563			
Итого:	298317,47	100	Итого:	298317,47	100

3.2 Тепловой баланс

Уравнение теплового баланса:

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} \quad (3.6)$$

где $Q_{\text{прих}}$ – суммарное тепло, приходящее в аппарат, Вт;

$Q_{\text{расх}}$ – суммарное тепло, уходящее из аппарата, Вт.

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{вх}} + Q_{\text{реак}} \quad (3.7)$$

где $Q_{\text{вх}}$ – суммарное тепло входящих потоков, Вт;

$Q_{\text{реак}}$ – тепло реакции, кВт;

$$Q_{\text{расх}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{пот}} \quad (3.8)$$

где $Q_{\text{вых}}$ – суммарное тепло выходящих потоков, Вт;

$Q_{\text{пот}}$ – тепловые потери, Вт.

Уравнение теплового баланса 3.6 примет вид:

$$Q_{\text{вх}} + Q_{\text{реак}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{пот}} \quad (3.9)$$

Рассчитаем теплоту входящих потоков:

Фактическая теплота сырья определяется по формуле:

$$Q = c_p * G * T_{\text{вх}} \quad (3.10)$$

где: c_p – массовая теплоемкость при данной температуре Дж/К*кг;

$G_{\text{вх}}$ – количество входящего сырья, кг/с;

$T_{\text{вх}}$ – температура входящего сырья, К.

$$c_p = c'_p * 1000/M \quad (3.11)$$

где c'_p – мольная теплоемкость, кДж/К*кмоль;

M – молярная масса, г/моль;

$$c'_p = A_0 + A_1 * \frac{T}{1000} + A_2 * \frac{T}{1000}^2 + A_3 * \frac{T}{1000}^3 + A_{-2} * \frac{T}{1000}^{-2} \quad (3.12)$$

Таблица 3.3 – Тепловые характеристики компонентов [16]

Компоне нт	A_0 , кДж/К*кмо ль	A_1 , кДж/К*кмо ль	A_2 , кДж/К*кмо ль	A_3 , кДж/К*кмо ль	A_{-2} , кДж/К*кмо ль
Водород H_2	32,8	-10,4	10,1	-2,2	-0,15
Этан C_2H_6	-17,1	250,2	-149,8	38,8	0,66
Пропиле н C_3H_6	-18,2	307,4	-201,0	55,4	0,61
Пропан C_3H_8	-29,8	396,1	-270,8	78,9	0,64

В расчете теплового баланса не будем учитывать теплоту потоков катализатора CDi , донора (диизобутил-диметоксисилана) и триэтилалюминия, так как их доля незначительна.

$$Q_{вх} = Q_{пр.нос} + Q_{рец.газ} + Q_{охл.жид} + Q_{эж} \quad (3.13)$$

где $Q_{пр.нос}$ - теплота с потоком пропилена через форсунки и с пропиленом-носителем катализатора/сокатализатора, Вт;

$Q_{рец.газ}$ - теплота с потоком рециркулирующего газа, Вт;

$Q_{охл.жид}$ - теплота с потоком охлаждающей жидкости, Вт;

$Q_{эж}$ - теплота с потоком от эжектора, Вт.

Теплота с потоком пропилена через форсунки и с пропиленом-носителем катализатора/сокатализатора ($Q_{пр.нос}$):

Температура потока: $30\text{ }^{\circ}\text{C} = 30 + 273 = 303\text{ K}$;

Состав потока:

- Этан – $0,293\text{ кг/час} = 0,293/3600 = 0,00008\text{ кг/с}$;
- Пропилен – $2040,475\text{ кг/час} = 2040,475/3600 = 0,566\text{ кг/с}$;
- Пропан – $9,232\text{ кг/час} = 9,232/3600 = 0,0025\text{ кг/с}$.

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 * (303/1000) + (-149,8) * (303/1000)^2 + 38,8 * (303/1000)^3 + 0,66 * (303/1000)^{-2} = 53,23\text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 * (303/1000) + (-201,0) * (303/1000)^2 + 55,4 * (303/1000)^3 + 0,61 * (303/1000)^{-2} = 64,67 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 * (303/1000) + (-270,8) * (303/1000)^2 + 78,9 * (303/1000)^3 + 0,64 * (303/1000)^{-2} = 74,52 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{этана}) = 53,23 * 1000 / 30 = 1774,193 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 64,67 * 1000 / 42 = 1539,856 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 74,52 * 1000 / 44 = 1693,688 \text{ Дж/К*кг}.$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{этана}) = 1774,193 * 0,00008 * 303 = 43 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1539,856 * 0,566 * 303 = 264454 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1693,688 * 0,0025 * 303 = 1316 \text{ Вт}$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q_{\text{пр.нос.}} = 43 + 264454 + 1316 = 265813 \text{ Вт}.$$

Теплота с потоком рециркулирующего газа ($Q_{\text{рец.газ}}$):

$$\text{Температура потока: } 54 \text{ °C} = 54 + 273 = 327 \text{ К};$$

Состав потока:

- Водород – 307,536 кг/час = 0,085 кг/с;
- Этан – 79,902 кг/час = 0,022 кг/с;
- Пропилен - 27827,93 кг/час = 7,729 кг/с;
- Пропан – 3027,419 кг/час = 0,84 кг/с.

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{водорода}) = 32,8 + (-10,4) * (327/1000) + (10,1) * (327/1000)^2 + (-2,2) * (327/1000)^3 + (-0,15) * (327/1000)^{-2} = 28,999 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 * (327/1000) + (-149,8) * (327/1000)^2 + 38,8 * (327/1000)^3 + 0,66 * (327/1000)^{-2} = 56,226 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 * (327/1000) + (-201,0) * (327/1000)^2 + 55,4 * (327/1000)^3 + 0,61 * (327/1000)^{-2} = 68,469 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 * (327/1000) + (-270,8) * (327/1000)^2 + 78,9 * (327/1000)^3 + 0,64 * (327/1000)^{-2} = 79,512 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{водорода}) = 28,999 * 1000/2 = 14499,73 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{этана}) = 56,226 * 1000/30 = 1874,214 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 68,469 * 1000/42 = 1630,212 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 79,512 * 1000/44 = 1807,1 \text{ Дж/К*кг}.$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{водорода}) = 14499,73 * 0,085 * 327 = 405043 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{этана}) = 1874,214 * 0,022 * 327 = 13602 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1630,212 * 7,729 * 327 = 4120692 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1807,1 * 0,84 * 327 = 496935 \text{ Вт}$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q_{\text{рец.газ}} = 405043 + 13602 + 4120692 + 496935 = 5036272 \text{ Вт}.$$

Теплота с потоком охлаждающей жидкости ($Q_{\text{охл.жид.}}$):

$$\text{Температура потока: } 40,9 \text{ }^\circ\text{C} = 40,9 + 273 = 313,9 \text{ К};$$

Состав потока:

- Водород – 74,528 кг/ч = 0,0207 кг/с;
- Этан – 298,114 кг/ч = 0,0828 кг/с;
- Пропилен – 235416,847 кг/ч = 65,393 кг/с;
- Пропан – 24567,072 кг/ч = 6,8242 кг/с.

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{водорода}) = 32,8 + (-10,4) * (313,9/1000) + (10,1) * (313,9/1000)^2 + (-2,2) * (313,9/1000)^3 + (-0,15) * (313,9/1000)^{-2} = 28,94 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 * (313,9/1000) + (-149,8) * (313,9/1000)^2 + 38,8 * (313,9/1000)^3 + 0,66 * (313,9/1000)^{-2} = 54,576 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 * (313,9/1000) + (-201,0) * (313,9/1000)^2 + 55,4 * (313,9/1000)^3 + 0,61 * (313,9/1000)^{-2} = 66,392 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 * (313,9/1000) + (-270,8) * (313,9/1000)^2 + 78,9 * (313,9/1000)^3 + 0,64 * (313,9/1000)^{-2} = 76,789 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{водорода}) = 28,94 * 1000/2 = 14470,13 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{этана}) = 54,576 * 1000/30 = 1819,194 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 66,392 * 1000/42 = 1580,762 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 76,789 * 1000/44 = 1745,196 \text{ Дж/К*кг}.$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{водорода}) = 14470,13 * 0,0207 * 313,9 = 94033 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{этана}) = 1819,194 * 0,0828 * 313,9 = 47287 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1580,762 * 65,3936 * 313,9 = 32448359 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1745,196 * 6,8242 * 313,9 = 3738408 \text{ Вт}$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q_{\text{охл.жид.}} = 94033 + 47287 + 32448359 + 3738408 = 36328087 \text{ Вт}.$$

Теплота с потоком от эжектора ($Q_{\text{эж.}}$):

$$\text{Температура потока: } 54 \text{ }^\circ\text{C} = 54 + 273 = 327 \text{ К};$$

Состав потока:

- Водород – 42,819 кг/час = 0,0119 кг/с;
- Этан – 11,125 кг/час = 0,00309 кг/с;
- Пропилен – 3874,542 кг/час = 1,0762 кг/с;
- Пропан – 421,514 кг/час = 0,117 кг/с;

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{водорода}) = 32,8 + (-10,4) * (327/1000) + (10,1) * (327/1000)^2 + (-2,2) * (327/1000)^3 + (-0,15) * (327/1000)^{-2} = 28,999 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 * (327/1000) + (-149,8) * (327/1000)^2 + 38,8 * (327/1000)^3 + 0,66 * (327/1000)^{-2} = 56,226 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 * (327/1000) + (-201,0) * (327/1000)^2 + 55,4 * (327/1000)^3 + 0,61 * (327/1000)^{-2} = 68,469 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 * (327/1000) + (-270,8) * (327/1000)^2 + 78,9 * (327/1000)^3 + 0,64 * (327/1000)^{-2} = 79,512 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{водорода}) = 28,999 * 1000/2 = 14499,73 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{этана}) = 56,226 * 1000/30 = 1874,214 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 68,469 * 1000/42 = 1630,212 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 79,512 * 1000/44 = 1807,1 \text{ Дж/К*кг};$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{водорода}) = 14499,73 * 0,0118 * 327 = 56395 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{этана}) = 1874,214 * 0,00309 * 327 = 1893 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1630,212 * 1,0762 * 327 = 573732 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1807,1 * 0,117 * 327 = 69189 \text{ Вт};$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q_{\text{эж.}} = 56395 + 1893 + 573732 + 69189 = 701209 \text{ Вт}.$$

$$Q_{\text{вх}} = 265813 + 5036272 + 36328087 + 701209 = 42331381 \text{ Вт}.$$

Теплоту реакции находим по формуле [19]:

$$Q_{\text{реак}} = q * n * 1000 \quad (3.14)$$

где q – теплота химической реакции, кДж/моль;

n – количество вещества, вступившего в реакцию, моль/с.

Теплота химической реакции полимеризации пропилена равна 58,7 кДж/моль [17].

Пропилена вступило в реакцию $31593,75 \text{ кг/ч} = 8,776 \text{ кг/с} = 8,776/42 \cdot 1000 = 208,953 \text{ моль/с}$

$$Q_{\text{реак}} = 58,7 \cdot 208,953 \cdot 1000 = 12265563 \text{ Вт.}$$

$$Q_{\text{прих}} = 42331381 + 12265563 = 54596944 \text{ Вт.}$$

Примем тепловые потери за 5 % от суммарного тепла, приходящего в аппарат:

$$Q_{\text{пот}} = Q_{\text{прих}} \cdot 5\% = 54596944 \cdot 5/100 = 2729847 \text{ Вт.}$$

Рассчитаем теплоту выходящих потоков:

$$Q_{\text{вых}} = Q_{\text{выгр}} + Q_{\text{отх.газ}} \quad (3.15)$$

где $Q_{\text{выгр}}$ - теплота с потоком выгрузки реактора, Вт;

$Q_{\text{отх.газ}}$ – теплота с потоком отходящего газа, Вт.

Теплота с потоком отходящего газа ($Q_{\text{отх.газ}}$):

Температура потока: $58,8 \text{ °C} = 58,8 + 273 = 331,8 \text{ K}$;

Состав потока:

- Водород – $409,729 \text{ кг/час} = 0,114 \text{ кг/с}$;
- Этан – $380,983 \text{ кг/час} = 0,106 \text{ кг/с}$;
- Пропилен – $232422,496 \text{ кг/час} = 64,561 \text{ кг/с}$;
- Пропан – $27417,078 \text{ кг/час} = 7,616 \text{ кг/с}$;

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{водорода}) = 32,8 + (-10,4) \cdot (331,8/1000) + (10,1) \cdot (331,8/1000)^2 + (-2,2) \cdot (331,8/1000)^3 + (-0,15) \cdot (331,8/1000)^{-2} = 29,018 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 \cdot (331,8/1000) + (-149,8) \cdot (331,8/1000)^2 + 38,8 \cdot (331,8/1000)^3 + 0,66 \cdot (331,8/1000)^{-2} = 56,837 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 \cdot (331,8/1000) + (-201,0) \cdot (331,8/1000)^2 + 55,4 \cdot (331,8/1000)^3 + 0,61 \cdot (331,8/1000)^{-2} = 69,231 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 \cdot (331,8/1000) + (-270,8) \cdot (331,8/1000)^2 + 78,9 \cdot (331,8/1000)^3 + 0,64 \cdot (331,8/1000)^{-2} = 80,509 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{водорода}) = 29,018 * 1000/2 = 14509,17 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{этана}) = 56,837*1000/30 = 1894,567 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 69,231*1000/42 = 1648,369 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 80,509*1000/44 = 1829,743 \text{ Дж/К*кг};$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{водорода}) = 14509,17 * 0,113 * 331,8 = 547914 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{этана}) = 1894,567 * 0,106 * 331,8 = 66525 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1648,369 * 64,562 * 331,8 = 35310716 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1829,743 * 7,616 * 331,8 = 4623653 \text{ Вт};$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q_{\text{отх.газ}} = 547914 + 66525 + 35310716 + 4623653 = 40548808 \text{ Вт}.$$

Теплота с потоком выгрузки реактора ($Q_{\text{выгр}}$):

$$Q_{\text{выгр}} = Q_{\text{пор}} + Q'_{\text{отх.газ}} \quad (3.16)$$

где $Q'_{\text{отх.газ}}$ – теплота с потоком отходящего газа выгрузки реактора, Вт;

$Q_{\text{пор}}$ – теплота с потоком выгрузки порошка полипропилена, Вт.

Теплота с потоком отходящего газа выгрузки реактора ($Q'_{\text{отх.газ}}$):

$$\text{Температура потока: } 56 \text{ }^\circ\text{C} = 56 + 273 = 329 \text{ К};$$

Состав потока:

- Водород – 9,089 кг/час = 0,0025 кг/с;
- Этан – 8,451 кг/час = 0,0023 кг/с;
- Пропилен – 5155,55 кг/час = 1,432 кг/с;
- Пропан – 608,160 кг/час = 0,169 кг/с;

Найдем мольную теплоемкость компонентов, подставив данные с таблицы 3.3 в уравнение 3.12:

$$c_p'(\text{водорода}) = 32,8 + (-10,4) * (329/1000) + (10,1) * (329/1000)^2 + (-2,2) * (329/1000)^3 + (-0,15) * (329/1000)^{-2} = 29,007 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{этана}) = -17,1 + 250,2 * (329/1000) + (-149,8) * (329/1000)^2 + 38,8 * (329/1000)^3 + 0,66 * (329/1000)^{-2} = 56,480 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропилена}) = -18,2 + 307,4 * (329/1000) + (-201,0) * (329/1000)^2 + 55,4 * (329/1000)^3 + 0,61 * (329/1000)^{-2} = 68,787 \text{ кДж/К*кмоль};$$

$$c_p'(\text{пропана}) = -29,8 + 396,1 * (329/1000) + (-270,8) * (329/1000)^2 + 78,9 * (329/1000)^3 + 0,64 * (329/1000)^{-2} = 79,928 \text{ кДж/К*кмоль}.$$

Переведем мольную удельную теплоемкость в массовую, подставив полученные результаты в уравнение 3.11:

$$c_p(\text{водорода}) = 29,007 * 1000/2 = 14503,75 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{этана}) = 56,48 * 1000/30 = 1882,684 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропилена}) = 68,787 * 1000/42 = 1637,776 \text{ Дж/К*кг};$$

$$c_p(\text{пропана}) = 79,928 * 1000/44 = 1816,539 \text{ Дж/К*кг};$$

Рассчитаем теплоту компонентов, подставив полученные результаты в уравнение 3.10:

$$Q(\text{водорода}) = 14503,75 * 0,0025 * 329 = 12046 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{этана}) = 1882,684 * 0,0023 * 329 = 1454 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропилена}) = 1637,776 * 1,432 * 329 = 771654 \text{ Вт};$$

$$Q(\text{пропана}) = 1816,539 * 0,169 * 329 = 100961 \text{ Вт};$$

Рассчитаем общую теплоту компонентов:

$$Q'_{\text{отх. газа}} = 12046 + 1454 + 771654 + 100961 = 886115 \text{ Вт}.$$

Теплота с потоком выгрузки порошка полипропилена ($Q_{\text{пор}}$):

Сопоставив уравнения 3.6, 3.8, 3.15 и 3.16 найдем, что:

$$Q_{\text{пор}} = Q_{\text{прих}} - Q_{\text{пот}} - Q_{\text{отх.газа}} - Q'_{\text{отх. газа}};$$

$$Q_{\text{пор}} = 54596944 - 2729847 - 40548808 - 886115 = 10432174 \text{ Вт}.$$

$$Q_{\text{выгр}} = 886115 + 10432174 = 11318289 \text{ Вт}.$$

Данные теплового расчет занесем в сводную таблицу 3.4.

Таблица 3.4 - Энергетический баланс реактора

Статьи прихода	Вт	Статьи расхода	Вт
1	2	3	4
Пропилен через форсунки и пропилен-носитель катализатора/сокатализатора	265813	Выгрузки реактора	11318289
Рециркулирующий газ	5036272	Отходящий газ	40548808
Охлаждающая жидкость	36328087	Потери	2729847
От эжектора	701209		
Тепло реакции	12265563		
Итого:	54596944	Итого:	54596944

4 Безопасность и экологичность

Основные опасности производства, обусловлены особенностями технологического процесса или выполнения отдельных производственных операций, особенностями используемого оборудования и условиями его эксплуатации, вызванные нарушениями правил безопасности работниками.

Потенциальная опасность используемого на производстве оборудования и трубопроводов заключается в возможности нарушении герметичности с выходом взрывопожароопасных и токсичных продуктов из рабочего объема в окружающую среду, что может привести к образованию и взрыву топливно-воздушной смеси, возникновению пожара и отравлениям обслуживающего персонала [6].

Наиболее опасными местами на производстве являются конструкции реакторов полимеризации и сепараторов паров реакции, а также колодцы, приемки и др. низкие места, где могут скапливаться взрывоопасные пары и газы.

Опасность взрыва связана также с обращением большого количества порошка полипропилена и добавок экструзии, мельчайшие частицы которых могут образовать взрывоопасную пылевоздушную смесь.

Особую опасность представляет участок хранения и дозирования ТЭА, чрезвычайно реакционноспособного вещества. ТЭА является пиррофорным, т.е. спонтанно воспламеняется при контакте с воздухом в условиях окружающей среды, с водой ТЭА реагирует со взрывом.

Установка спроектирована так, чтобы свести к минимуму воздействия выброса опасного материала или энергии.

Количества опасных веществ, перерабатываемых на установке, сведены к минимуму.

Характеристика пожаро-, взрывоопасных и токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции представлены в приложении Б.

Оборудование для переработки полипропилена и сополимеров пропилена должно соответствовать ГОСТ 12.2.003-74 и ГОСТ 12.2.049-80, оградительные устройства и предохранительные приспособления- ГОСТ 12.2.062-81, средства защиты от статического электричества- ГОСТ 12.1.018-79.

Переработку полипропилена и сополимеров пропилена осуществляют по ГОСТ12.3030-83 с соблюдением правил пожаро - и взрывобезопасности по ГОСТ 12.1.004-85 и ГОСТ12.1.010-76.

Пропускная способность, расчетные параметры и материальное исполнение оборудования обеспечивают нормальное ведение технологического процесса.

Технологическое оборудование по надежности и конструктивным особенностям выбрано с учетом физико-химических свойств обращающихся в нем продуктов, параметров технологического процесса, производительности и климатических условий.

В оборудовании, где возможно превышение технологического давления выше расчетного давления аппарата, предусмотрено регулирование давления клапанами и защита оборудования предохранительными клапанами со сбросом в факельную систему.

Взрывопожарная и пожарная опасность, санитарная характеристика производственных зданий, помещений, зон и наружных установок приводится в приложении В.

В производственных помещениях поддерживаются оптимальные условия микроклимата согласно СанПиН 2.2.4.548-96, представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
1	2	3	4	5	6
холодный	Iа (до 139)	22-24	21-25	60-40	0,1
	Iб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
	IIа (175-232)	19-21	18-22	60-40	0,2
	IIб (233-290)	17-19	16-20	60-40	0,2
	III (более 290)	16-18	15-19	60-40	0,3
теплый	Iа (до 139)	23-25	22-26	60-40	0,1
	Iб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1
	IIа (175-232)	20-22	19-23	60-40	0,2
	IIб (233-290)	19-21	18-22	60-40	0,2
	III (более 290)	18-20	17-21	60-40	0,3

Использование СИЗ должно обеспечивать максимальную безопасность, а неудобства, связанные с их применением, должны быть сведены к минимуму.

В соответствии с требованиями «Общих правил взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств» - ПБ 09-540-03 схема технологического процесса разделена на блоки, которые в случае необходимости могут быть отключены быстродействующими отсекающими устройствами от общей системы.

В пределах установки полимеризации применяются пожарные системы [6]:

- пожарные гидранты;
- пожарные лафеты;
- пожарные шланговые бухты;

- сплинклерная установка сухого типа;
- сплинклерная установка мокрого типа;
- дренчерная система;
- сплинклерная система пенотушения;
- система распыления водяного тумана;
- углекислотная система пожаротушения.

Технологический процесс спроектирован таким образом, что постоянное образование жидких и твердых отходов, как правило, исключено.

К специфическим жидким и твердым отходам, которые должны периодически выводиться относятся:

- минеральное масло с примесями катализатора, донора или ТЭА;
- сточная вода со следами углеводородов и порошка полипропилена из барабанных сепараторов факельной установки;
- гранулы из молекулярного сита;
- порошок полипропилена;
- гранулы полипропилена и отходы аддитивов;
- использованные фильтрующие элементы.

Влияние на окружающую среду может оказываться за счет загрязнения воздуха, воды или почвы, либо посредством шумового воздействия.

На установке приняты надежные меры контроля загрязнения атмосферы:

- ограничение неорганизованных выбросов в атмосферу путем минимизации фланцевых соединений и использования высококачественной уплотнительной системы;
- подключение вентиляционных, дренажных и перепускных устройств к факельной системе, когда ожидается образование горючих, взрывоопасных или токсичных средств;
- переработка потоков отходов или их сброс на факел;
- дегазация масел уплотнений компрессоров в замкнутых системах;

- факельная горелка с более эффективным сгоранием;
- дымоподавление на оголовке факела во время операций пуска и останова технологической установки;
- сокращение операций сжигания в факеле в случае технологических сбоев с помощью высоконадежной системы управления технологическим процессом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной целью данной работы являлось увеличение производительности установки путем замены катализатора Циглера-Натта третьего поколения на катализатор Циглера-Натта четвертого поколения на примере установки полимеризации полипропилена завода «СИБУР Тобольск» без изменения технологической схемы.

В работе была рассмотрена технология газофазной полимеризации пропилена на титан-магниево катализаторе. Был рассчитан материальный баланс производительностью по целевому продукту 250 тыс. тонн в год (одна линия). Составлен тепловой баланс и рассчитаны возможные потери тепла в окружающую среду.

Список используемых источников

1. Адяева Л.В., Мещеряков Е.П., Корнеев С.В Полиолефины. Производство полипропилена. I часть: учебное пособие - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009.
2. Амброш И., Амброш Л., Беллуш Д. Полипропилен. - Л.: Химия, 2007. – 316 с.
3. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Технология полимеров: Учебник для вузов. – М.: Высш. школа, 1980. -303 с., ил.
4. Рабочая тетрадь. «Развитие технических компетенций». Центр развития рабочих ООО «Тобольск-Полимер». 2014г.
5. INEOS Technologies D. L. McGinn (Руководитель проекта), M. Lausch, T. V. Noremans, R. N. Mohn, W. D. Price, D. Poesen.Руководство по эксплуатации. Проект строительства комплекса по производству полипропилена с двумя технологическими линиями проектной мощностью 250000 т/год каждая для ООО «Тобольск-Полимер», дочернего предприятия ОАО «СИБУР Холдинг» г. Тобольск – Российская Федерация 2008 г.
6. Технологический регламент производства полипропилена ООО «СИБУР – Тобольск».
7. Технологическая инструкция ТИ-212-1 по обслуживанию узла полимеризации пропилена.
8. ГОСТ 25043-2013 Пропилен. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2016.
9. ГОСТ 3022-80 Водород технический. М.: Издательство стандартов, 1990.
10. ГОСТ 26996-86 Полипропилен и сополимеры пропилена. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002
11. ТУ 221 1-006-93911504-2015 Полипропилен SIBEX. Технические условия.
12. Андрианов К.А, Хананашвили Л.М. Технология элементарорганических мономеров и полимеров: учебное пособие. М., «Химия». 1973. – 400 с.
13. ТУ 2436-102-70353562-2010 Триэтилалюминий.

14. ГОСТ 3164-78 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2011
15. Технологическая инструкция ТИ-211-1 по обслуживанию узла подготовки, подачи и хранению катализатора, сокатализатора и донора.
16. Справочник нефтехимика / под ред. С.К. Огородникова. – Л: Химия, 1978.-592 с.
17. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: Учебник для вузов. – М.:Химия, 1999. 472с.: ил.
18. Гутник, С.П. Расчеты по технологии органического синтеза/ С.П. Гутник. - М: Химия, 1988. – 272 с.
19. Варгафтик, В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов/ В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
20. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии/ А.Г. Касаткин. 13-е изд.– М.: Альянс, 2006. – 750 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

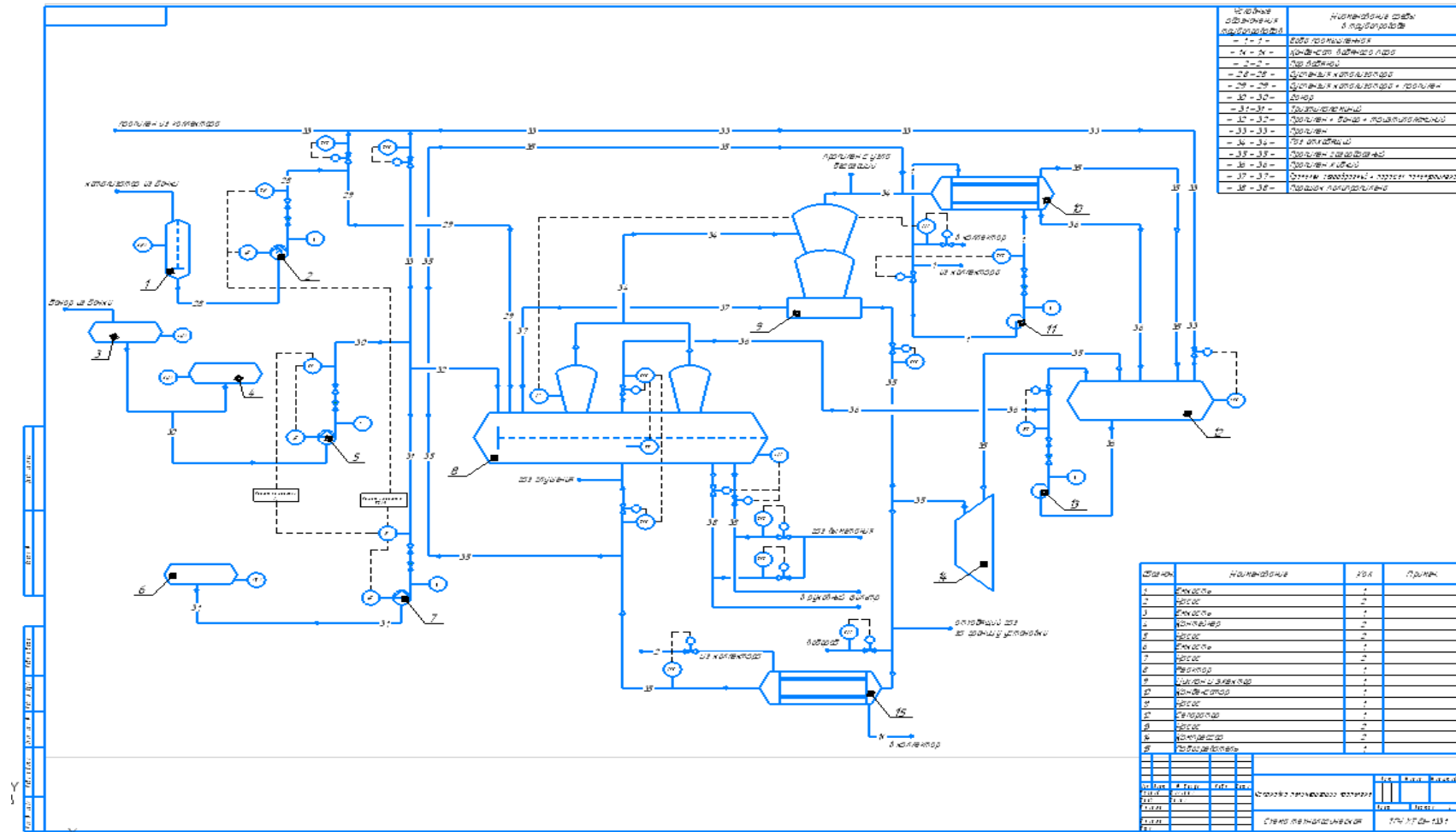


Рисунок 16 – Технологическая схема установки полимеризации пропилена

Приложение Б

Таблица 4.1 - Характеристика пожаро-, взрывоопасных и токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции

Наименование	Класс опасности (ГОСТ 12.1.007)	Агрегатное состояние	Возможн о ли воспламенение или взрыв при воздействии		Температура, °С					Пределы распространения пламени		ПДК	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)
			воды	кислорода	кипения	плавления	самовоспламенения	воспламенения	вспышки	Концентрационные (% об.)			
										нижний	верхний		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Пропиле не менее 99,5 % масс.	4	ГГ	нет	нет	-47,7	-187	410	-	-107	2	11,1	100	Воздействует на центральную нервную систему. Умеренные концентрации вызывают сонливость, головокружение, потерю чувствительности. Высокие концентрации вызывают потерю

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
													координации, потерю сознания, удушье. Жидкий пропилен при контакте с кожей и глазами вызывает обморожение, покраснение, расстройство зрения.
Полипропилен	3	ГВ	нет	нет	300 распад	160- 176	345 (аэрогель)	325 (аэрогель)	-	-	-	10	Частое вдыхание больших концентраций пыли может вызывать раздражение верхних дыхательных путей и нарушение работы легких из-за накопления. Контакт с кожей и глазами: может вызвать легкое раздражение.
Водород не менее 99,99 % об.	-	ГГ	нет	нет	- 252,8	-259	510	-	-	4,1	77,0	-	H ₂ - физиологически инертный газ. При очень больших концентрациях способен вызвать удушье (от недостатка кислорода).
СД Катализатор	2 (по ДН БФ)	(ТВ В Г Ж)	нет	нет	310	-	-		>55	-	-	5 (по мас лу)	При вдыхании может вызвать раздражение дыхательных путей, кашель. Воздействие высоких концентраций может

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(30% по весу в минеральном масле) TiCl ₄ , MgCl ₂ , ди-н-бутил-фталат (ДНБФ)													привести к угнетению ЦНС, симптомы: тошнота, сонливость, головокружение, головная боль, слабость, дрожь и потеря сознания. При попадании на кожу или в глаза вызывает раздражение кожи и глаз. Если продукт высыхает до образования порошка, при контакте с водой или влажным воздухом образуется HCl.
Донор Satylen D500 Диизобутилдиметоксисилан (ДИБДМС)	3	Г Ж	нет	нет	188	<-78	-	255	62	-	-	-	Попадание на кожу: не вызывает раздражения Попадание в глаза: не вызывает раздражения. В результате медленного гидролиза ДИБДМС с водой выделяется опасный продукт – метанол. При проглатывании возможно отравление из-за образования метанола.

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Триэтил алюмин ий (ТЭА), сокатал изатор	3	ЛВ Ж	да	да	185	-53	<-53	<-53	<-53	-	-	2	Причиняет ожоги, вызывает повреждения роговицы и век. Опасность нанесения тяжелого ущерба глазам. Раздражает дыхательные пути, может в дальнейшем вызвать отек легких. (ТЭА мгновенно реагирует с влагой; при контакте с кожей, глазами, слизистыми оболочками может вызвать сильные химические и термические ожоги).
Пропан	4	ГГ	нет	не т	- 42,06	-187	470	-	-96	2,3	9,4	900/ 300	Обладает наркотическим действием. Вызывает общее возбуждение, раздражение дыхательных путей, рвоту, снижение кровяного давления, головокружение. После очень тяжелых отравлений возможны пневмония и потеря памяти. Жидкий пропан при контакте вызывает обморожение.

Приложение В

Таблица 4.3 – Взрывопожарная и пожарная опасность, санитарная характеристика зданий и помещений

Наименование производственных зданий, помещений, наружных установок	Категория взрывопожар ной и по- жарной опасности помещений и зданий (СП 12.13130- 2009)	Классификация взрывоопасных зон внутри и вне помещений для выбора и установки электрооборудования по ПУЭ			Группа про- изводственны х процессов по санитарной ха- рактеристике (СП 44.13330- 2011)	Средства пожа- ротуше- ния
		Класс взрывоопас ной зоны	Категория и группа взрывоопасн ых смесей	Наименование веществ, определя- ющих категорию и группу взрывоопасных смесей		
1	2	3	4	5	6	7
Здание катализатора и сокатализатора	Б	В-1а	ПВ-Т3	Масло, Силан, ТЭА, катализатор CDi	1б	Первичные средства пожаротушения
Здание ТЭА	А	В-1а	ПВ-Т3	ТЭА, Масло	1б	Первичные средства пожаротушения

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7
Полимеризация	Ан	В-1г	ПВ-Т3 ПС-Т3	Пропилен Пропан Водород	1б, 2г	Автоматическая система водяного орошения; первичные средства пожаротушения
Компрессорная	А	В-1а	ПВ-Т3	Пропилен, пропан, водород	1б	Автоматическая система пенотушения
Эстакады		В-1г	ПВ-Т3 ПС-Т3	Пропилен Пропан Водород	1б, 2г	Первичные средства пожаротушения
Факельный сепаратор	А	В-1г	ПС-Т3	Пропилен Пропан Водород	1б, 2г	Водяное орошение